



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO.**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES**

**NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS EMBEBIDAS  
EN HIDROGELES PARA LA EVALUACIÓN  
DE MOLÉCULAS INORGÁNICAS EN AGUAS COSTERAS**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**MARTÍN YSIDRO JÁUREGUI MICHEL**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. JOSÉ MANUEL ROMO HERRERA  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**COMITÉ TUTOR:**

**DRA. KARINA DEL CARMEN LUGO IBARRA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNÍA.**

**DR. FRANKLIN DAVID MUÑOZ MUÑOZ  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNÍA.**

**ENSENADA BAJA CALIFORNÍA A 9 DE DICIEMBRE DEL 2021**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

Primeramente agradezco a Dios por dirigir mis pasos en esta travesía, poniéndome en el camino que a él le agrada conforme a su voluntad; sin él no hubiese sido posible lograr esta etapa de mi vida. Reconozco que él ha sido mi pastor, mi consejero, mi instructor y mi amigo. Esta tesis esta dedicada a él y a mis Padres.

Además agradezco a mis Padres por su esfuerzo en apoyarme en cada área de mi vida durante esta etapa de estudio de posgrado. Seguidamente le doy las gracias a Juan Luis Macías por sus consejos de sabiduría, que también me ayudaron a seguir firme durante estos 2 años.

Reconozco al Dr. José Manuel Romo Herrera por brindarme la oportunidad de trabajar con él, también por su apoyo, por ser mi guía, por el tiempo que ha invertido en mi y además por darme el conocimiento para poder desarrollar esta tesis.

Le doy las gracias a la Dra. Karina del Carmen Lugo por el tiempo que me ha dedicado en darme el conocimiento sobre el tema del agua. Además por abrirme las puertas de trabajar con ella, y de poder tomar la clase de contaminación marina con el M.C. Sergio Raúl Canino. También se le agradece por su esfuerzo y amistad.

Por último agradezco el apoyo financiero por la UNAM a través de del proyecto DGAPA-PAPIIT IN105719 de la UNAM. Al igual a los proyectos de Fordecyt 272894 y ciencia básica A1-S-17539 de CONACYT. Y le doy gracias al posgrado de ciencia e ingeniería de materiales de la UNAM por darme la oportunidad de estudiar la maestría y por su apoyo.

## Resumen

El presente trabajo está orientado al diseño, síntesis y ensamblaje de un material tipo hidrogel a base de alginato con nanopartículas de Au o Ag embebidas, para conferirle propiedades plasmónicas al material compuesto a obtenerse. El diseño y obtención de este tipo de materiales compuesto, permitirá contribuir en la potencial evaluación en un futuro de iones de cadmio, como uno de los contaminantes tipo metales pesados presentes en aguas costeras.

Se inició con la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs) mediante métodos de química coloidal. Seguidamente se realizó la funcionalización de las nanopartículas de oro y plata con la molécula 4-MBA explorando dos procedimientos, que comprenden la utilización del surfactante Tween20 como estabilizante intermediario y la funcionalización directa con la molécula 4-MBA. Subsecuentemente, a las dispersiones coloidales de nanopartículas de oro y plata funcionalizadas, se les añadió alginato de sodio para su posterior entrecruzamiento con cloruro de calcio y la obtención de hidrogeles con nanopartículas plasmónicas embebidas.

En este punto se pudo observar que la presencia de la molécula 4-MBA funcionalizando las nanopartículas plasmónicas, previo al entrecruzamiento de los hidrogeles, causaba una agregación irreversible de las nanopartículas al momento de añadirles el cloruro de calcio como agente entrecruzante para la obtención del hidrogel. Debido a ello, se optó por embeber nanopartículas recubiertas con el surfactante Tween20 para conferirles mayor estabilidad, y una vez entrecruzado el hidrogel, su posterior funcionalización con la molécula 4-MBA mediante el hinchamiento del hidrogel en una solución acuosa con 4-MBA. Se monitoreó el secado de los hidrogeles obtenidos para la obtención de un xerogel, así como su posterior hinchamiento mediante la absorción de agua al introducirlos en una muestra con agua. Una vez obtenidos los tiempos óptimos de secado del hidrogel (7 días) y de hinchamiento (8 días) en una muestra con agua, se procedió a realizar pruebas de retención de cadmio mediante hinchamiento de hidrogeles en una solución de agua sintética de cadmio.

Las nanopartículas de oro y plata recién sintetizadas y funcionalizadas se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible, para medir la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) característico de cada nanopartícula; la morfología y tamaño de las nanopartículas se determinó con microscopia electrónica de transmisión (TEM). El secado e hinchamiento de los hidrogeles fue monitoreado mediante el pesado de las muestras. Los hidrogeles fueron caracterizados mediante FTIR para identificar los compuestos en los hidrogeles; finalmente se evaluaron hidrogeles hinchados ante la presencia de cadmio por medio de EDXS en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y voltametría anódica de barrido para probar la capacidad de retención de iones cadmio en el material compuesto obtenido.

Con ello, este proyecto ha logrado desarrollar un material híbrido a base de nanopartículas metálicas embebidas en hidrogeles de alginato, confiriéndole propiedades plasmónicas y a la vez permitiendo la eficiente absorción de muestras acuosas, incluyendo la absorción y retención de iones cadmio en soluciones acuosas para su potencial detección en aguas costeras.

# Índice General

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>2</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>3</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>8</b>
<b>Índice de Tablas</b> .....	<b>14</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Metales pesados</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2 Nanopartículas metálicas</b> .....	<b>19</b>
1.2.1 Nanopartículas de plata. ....	19
1.2.2 Nanopartículas de oro.....	20
<b>1.3 Hidrogeles</b> .....	<b>20</b>
1.3.1 El rol del agua en un hidrogel.....	21
1.3.2 Mecanismo de hinchamiento.....	22
1.3.3 Mecanismo de secado.....	24
1.3.4 Hidrogeles a base de alginato de sodio.....	25
<b>2 Antecedentes</b> .....	<b>28</b>
<b>3 Hipótesis de investigación</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1 Hipótesis</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2 Objetivos</b> .....	<b>36</b>
3.2.1. Objetivo general.....	36
3.2.2 Objetivos específicos.....	36
<b>4 Metodología</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1 Síntesis de nanopartículas metálicas</b> .....	<b>38</b>
4.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata.....	38
4.1.2 Síntesis de nanopartículas de oro.....	39
<b>4.2 Funcionalización de las nanopartículas metálicas</b> .....	<b>40</b>
4.2.1 Utilización del surfactante Tween20 como estabilizante.....	40
4.2.2 Utilización del surfactante Tween20 como intermediario en la funcionalización	

con la molécula 4-MBA.....	42
4.2.3 Funcionalización directa a base con la molécula 4-MBA.....	43
<b>4.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con nanopartículas metálicas embebidas.....</b>	<b>46</b>
4.3.1 Síntesis de hidrogeles blanco a base de alginato de sodio. ....	46
4.3.2 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/4-MBA .....	47
4.3.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20/4-MBA. ....	48
4.3.4 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20 .....	49
4.3.5 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween 20 con morfología de perlas. ....	51
<b>4.4 Obtención de Xerogeles. ....</b>	<b>52</b>
<b>4.5 Evaluación de curvas de absorción de agua por los xerogeles. ....</b>	<b>52</b>
<b>4.6 Caracterización de los materiales obtenidos. ....</b>	<b>53</b>
4.6.1 Espectroscopia UV-Visible. ....	53
4.6.2 Microscopia Electrónica de Transmisión. ....	53
4.6.3 Espectroscopía FTIR. ....	53
4.6.4 Espectroscopia de rayos x por dispersión de energías (EDXS) en el microscopio electrónico de barrido (SEM). ....	54
4.6.5 Voltametría anódica de barrido. ....	54
<b>4.7 Proceso de filtración de agua costera. ....</b>	<b>54</b>
<b>5 Resultados y discusiones.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1 Síntesis de Nanopartículas metálicas. ....</b>	<b>56</b>
5.1.1 Nanopartículas de plata.....	56
5.1.2 Nanopartículas de oro. ....	58
<b>5.2 Funcionalización de las nanopartículas metálicas.....</b>	<b>61</b>
5.2.1 Funcionalización con el surfactante Tween20.....	61
5.2.2 Utilización del surfactante Tween20 como intermediario en la funcionalización con la molécula 4-MBA.....	63

5.2.3 Funcionalización directa con la molécula 4-MBA. ....	64
<b>5.3 Obtención de hidrogeles. ....</b>	<b>66</b>
5.3.1 Síntesis de hidrogeles blanco a base de alginato de sodio. ....	66
5.3.2 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con nanopartículas metálicas embebidas. ....	71
5.3.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con AuNPs con morfología de perlas. ....	74
<b>5.4 Obtención de Xerogeles.....</b>	<b>74</b>
<b>5.5 Evaluación de curvas de absorción de agua por los xerogeles. ....</b>	<b>76</b>
<b>5.6 Funcionalización con 4-MBA mediante hinchamiento del hidrogel. ....</b>	<b>79</b>
<b>5.7 Caracterización de agua de mar con contenido de cadmio por voltamperometría.....</b>	<b>85</b>
<b>5.8 Hinchamiento de xerogeles en agua con presencia de cadmio. ....</b>	<b>85</b>
<b>6 Conclusión .....</b>	<b>92</b>
<b>7 Referencias .....</b>	<b>94</b>



## Índice Figuras

Figura 1. Tres estados físicos del agua en el hidrogel (Adaptado por (Singh et al., 2017)).....	<b>22</b>
Figura 2. Hidratando la hidroxipropilcelulosa (HPC) se hace evidente una interfaz entre el núcleo seco y la capa de gel evidente (Adaptado de Kojima et al. 1998).....	<b>24</b>
Figura 3. Secuencia de hidratación y deshidratación del hidrogel (adaptado por Singh et al.,2017).....	<b>25</b>
Figura 4. Estructura química del ácido algínico (P.Solares, 2004) .....	<b>26</b>
Figura 5. Hidrogel de alginato formado por entrecruzamiento (Sílvia J.Bidarraa, 2014). .....	<b>27</b>
Figura 6. Resonancia del Plasmón de superficie localizado (Willets, 2006).....	<b>28</b>
Figura 7. Izquierda: Representación esquemática del proceso de detección. Derecha: Espectros Raman y SERS de amino-MQAE y espectro SERS de la amino-MQAE en presencia de una concentración equimolar de cloruro ( $10^{-6}$ M) Las muestras fueron excitadas con una línea láser de 532 nm (Tsoutsi et al., 2011).....	<b>30</b>
Figura 8. Espectros SERS de 4-mercaptopiridina (MPY) en perlas PS @ Au antes y después de la exposición a soluciones de $HgCl_2$ 20 ppb y $CH_3HgCl$ 15.1 ppb. <b>31</b>	
Figura 9. Síntesis de las nanopartículas de plata y su proceso de centrifugado y lavado.....	<b>38</b>
Figura 10. Síntesis de las nanopartículas de oro y su proceso de centrifugado y lavado. .....	<b>39</b>
Figura 11. Agregación irreversible de las nanopartículas metálicas. ....	<b>40</b>
Figura 12. El intercambio de ligando de los tioles funcionalizando las AuNPs, estabilizadas originalmente con citrato, se consiguió mediante el uso del surfactante Tween20 como intermediario (Adaptado de Yeh et al., 2012).....	<b>41</b>
Figura 13. Funcionalización de AuNPs con surfactante Tween20. ....	<b>41</b>
Figura 14. Funcionalización de en AgNPs con surfactante Tween20. ....	<b>42</b>

Figura 15. Ilustración de la metodología para la funcionalización con el de ligando de los tioles (4-MBA) sobre las AuNPs, por medio del surfactante Tween 20 como intermediario estabilizador.....	<b>43</b>
Figura 16. Ilustración de la funcionalización en dos pasos.(Lin et al., 2004) .....	<b>44</b>
Figura 17. a) Moléculas de ácido tióctico y 4-MBA (semejanza en la estructura). b) Proceso de funcionalización directa en un solo paso con la molécula 4-MBA.....	<b>44</b>
Figura 18. Ilustración de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA.....	<b>45</b>
Figura 19. Ilustración de la funcionalización de las nanopartículas de plata con la molécula 4-MBA.....	<b>46</b>
Figura 20. a) Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de agua desionizada, bajo agitación. b) Adición de 2 mL de Cloruro de Calcio (500 mM), sin agitación.....	<b>47</b>
Figura 21. a) Baño maría de hielo con 1 mL AuNPs/4-MBA b) Dispersión de 10 mg de alginato de sodio en 1 mL de AuNPs/4-MBA bajo agitación. c) Adición de 1 mL de cloruro de calcio (100 mM), sin agitación. ....	<b>48</b>
Figura 22. a) Baño maría de hielo con 2 mL AuNPs/Tween20/4-MBA b)Dispersión de 10 mg de alginato de sodio en 2 mL de AuNPs/Tween20/4-MBA bajo agitación. c) Adición de 2 mL de cloruro de calcio (500 mM), sin agitación.....	<b>49</b>
Figura 23. a) Baño maría de hielo con 2 mL AuNPs/Tween20. b)Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de AuNPs/Tween20 bajo agitación. c) Adición de 2 mL de cloruro de calcio (100 mM), sin agitación. ....	<b>50</b>
Figura 24. a) Baño maría de hielo con 2 mL AgNPs/T20. b) Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de AgNPs/T20 bajo agitación. c) Adición de 2 mL de Cloruro de Calcio (100 mM), sin agitación.....	<b>51</b>
Figura 25. a) Baño maría de hielo con alginato de sodio (50 mg) en 2 mL AuNPs/Tween 20. b) Goteo de 100 $\mu$ L en 100 $\mu$ L de alginato de sodio con AuNPs/Tween20 por 20 veces, en 10 mL de $\text{CaCl}_2$ (2M). c) Perlas de AuNPs/Tween20/alginato de sodio. ....	<b>52</b>

Figura 26. Materiales utilizados para el proceso de filtración de agua de mar. a) Material (matraz Erlenmeyer de plástico con capacidad de 1 litro y una bomba manual para vacío) montado para filtrar el agua de mar. b) Filtro de 45 $\mu$ GFF de fibra de vidrio, utilizado después de filtrar el agua de mar. ....	<b>55</b>
Figura 27. Espectro UV-Visible característico de las nanopartículas de plata con un tamaño esperado de 15 nm (dorado) recién sintetizadas. Espectro UV-Visible de las AgNPs lavadas por centrifugación y redispersadas (azul).....	<b>56</b>
Figura 28. a) y b) Imágenes TEM de nanopartículas de plata. c) Histograma de distribución de diámetros de AgNPs, medido utilizando la longitud de una línea sobre el diámetro de cada NP. d) Histograma de distribución de diámetros de AgNPs, medido utilizando el área de un círculo que cubriera adecuadamente cada NP medida. ....	<b>58</b>
Figura 29. Espectro UV-Visible de nanopartículas de oro sintetizadas.....	<b>58</b>
Figura 30. Espectros UV-Visible de las pruebas para la optimización de los parámetros de centrifugado de las nanopartículas de oro.....	<b>59</b>
Figura 31. a) y b) Imágenes TEM de nanopartículas de oro. c) Histograma de distribución de tamaño de AuNPs, medido utilizando la longitud de una línea sobre el diámetro de cada NP. d) Histograma de distribución de tamaño de AuNPs, medido utilizando el área de un círculo que cubriera adecuadamente cada NP medida. ....	<b>60</b>
Figura 32. Espectros UV-Visible de las nanopartículas de oro y funcionalizadas con la molécula Tween20.....	<b>62</b>
Figura 33. Espectros UV-Visible de las nanopartículas de plata funcionalizadas con la molécula Tween20.....	<b>63</b>
Figura 34. Espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA utilizando Tween20 como intermediario. ....	<b>64</b>
Figura 35. Espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA de manera directa.....	<b>65</b>
Figura 37. a) Gráfico del secado de los hidrogeles en blanco. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de Agua desionizada/alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (500 mM), de	

izquierda a derecha (B1,B2,B3). c) Día 9, hidrogeles secos de Agua desionizada / alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (500 mM), de izquierda a derecha (B1,B2,B3)..	<b>67</b>
Figura 38. a) Gráfico del secado de los hidrogeles en blanco. b) Curvas de hinchamiento de los hidrogeles blanco sintetizados con Agua desionizada / alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (500 mM), hinchados en 10 mL de agua desionizada. ....	<b>68</b>
Figura 39. a) Curvas de secado de hidrogeles blanco. b) hidrogeles secos (xerogeles) al día 7.....	<b>70</b>
Figura 40. a) Curvas de hinchamiento hidrogeles blanco. b) Hidrogeles hinchados al día 8. ....	<b>71</b>
Figura 41. a) AuNPs@4-MBA aglomeradas al añadir 100 mg alginato de sodio. b) AuNPs@4-MBA con 20 mg alginato de sodio. c) AuNPs@4-MBA(2 mL)/alginato de sodio (20 mg) aglomeradas al añadir 2 mL de cloruro de calcio (500 mM). ....	<b>72</b>
Figura 42. a) Hidrogel de AuNPs/T20/4-MBA (1 mL) /alginato de sodio (10 mg/ CaCl <sub>2</sub> (500mM@1mL) con nanopartículas de oro aglomeradas. b) Hidrogel AuNPs/T20 (1 mL) /alginato de sodio (10 mg/ CaCl <sub>2</sub> (500mM@1mL)), c) hidrogel AuNPs/T20 (2 mL) /alginato de sodio (100mg/ CaCl <sub>2</sub> (100mM@1mL))......	<b>73</b>
Figura 43. a) Hidrogeles por triplicado con 2 mL AuNPs/T20 alginato de sodio (100 mg) y 2 mL de cloruro de calcio 100 mM. b) Hidrogeles por triplicado con 2 mL AgNPs/T20 alginato de sodio (100mg) y 2 mL de cloruro de calcio 100 mM.....	<b>73</b>
Figura 44. Hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20 con morfología de perlas. a) 2 mL de AuNPs/T20/alginato de sodio (100 mg) en cloruro de calcio 2M. b) 2 mL de AuNPs/T20/alginato de sodio (50 mg) en cloruro de calcio 2M. ....	<b>74</b>
Figura 45. a) Curva de secado de los hidrogeles por triplicado. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)) c) Día 7, hidrogeles secos (xerogeles) de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)).....	<b>75</b>
Figura 46. a) Curva de secado de los hidrogeles por triplicado. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de AgNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl <sub>2</sub> (100 mM), de	

izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 7, hidrogeles secos de AuNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii))..... **76**

Figura 47. a) Hinchamiento de hidrogeles por triplicado. b) Día 1, xerogeles por triplicado de AuNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 8, hidrogeles hinchados de AuNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii))..... **78**

Figura 48. a) Hinchamiento de hidrogeles por triplicado. b) Día 1, xerogeles por triplicado de AgNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 8, hidrogeles hinchados de AgNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii))..... **79**

Figura 49. a) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/alginate en una solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada. b) Día 1, xerogeles por cuadruplicado de AuNPs/Tween20/alginate, de arriba a bajo ((i),(ii),(iii), (iv)). c) Día 7, hidrogeles hinchados de AuNPs/Tween20/alginate/4-MBA de arriba a bajo (i),(ii),(iii), (iv)) ..... **81**

Figura 50. a) Espectro FTIR del xerogel AuNPs/T20/Alginato de sodio. b) Espectro FTIR del xerogel AuNPs/T20/4-MBA/Alginato de sodio..... **82**

Figura 51. a) Hinchamiento de hidrogeles AgNPs/Tween20/alginate en una solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada. b) Día 1, xerogeles por cuadruplicado de AgNPs/Tween20/alginate, de ((i),(ii),(iii), (iv)). c) Día 7, hidrogeles hinchados de AgNPs/Tween20/alginate/4-MBA ((i),(ii),(iii), (iv))..... **83**

Figura 52. a) Espectro FTIR de AgNPs/T20/Alginato de sodio. b) Espectro FTIR de AgNPs/T20/4-MBA/Alginato de sodio..... **84**

Figura 53. a) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/4-MBA (i) AgNPs/Tween20/4-MBA (ii) en una solución de agua sintética de cadmio (0.005 ppm). b) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/4-MBA (iii) AgNPs/Tween20/4-MBA (iv) en una solución de agua sintética de cadmio (10 ppm).....**86**

Figura 54. Hinchamiento de los hidrogeles con AuNPs (a) y c)) y AgNPs (b) y d)). a1) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado con agua desionizada. a2) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@Etanol . a3) Hidrogel con AuNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (0.005 ppm). b1) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado con agua desionizada. b2) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@Etanol . b3) Hidrogel con AgNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (0.005 ppm). c1) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado con agua desionizada. c2) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@Etanol . c3) Hidrogel con AuNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (10 ppm). d1) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado con agua desionizada. d2) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@Etanol . d3) Hidrogel con AgNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (10 ppm).....**87**

Figura 55. Análisis de xerogel con AuNPs por EDXS. a) Morfología general de la muestra a bajos aumentos (500x). b) Morfología general de la muestra a altos aumentos (2500x). c) Espectro de EDXS con presencia de oro y cadmio. d) Detección de calcio en proporción con la intensidad de la señal de oro y cadmio..... **89**

Figura 56. a) Análisis con aumentos a 1000x del xerogel con AuNPs. b) Señal de oro y cadmio. c) Morfología irregular de la matriz de alginato. d) Tabla de cuantificación de las señales de oro, cadmio, calcio y oxígeno. .... **90**

## Índice de Tablas

Tabla1. Intervalos permisibles de concentración de metales.....18.

Tabla 2. Tabla de comparación de pruebas de hidrogeles blanco, cambiando la concentración de cloruro de calcio y el tiempo de entrecruzamiento.....69

Tabla 3. a) Concentraciones de agua sintética de cadmio. b) concentraciones de cadmio en adsorción por xerogeles. c) Concentración de cadmio en xerogeles en una solución de HCl 10%.....91

## Capítulo 1. Introducción

---

Desde la Revolución industrial hasta el presente año, la calidad de agua para uso y consumo humano proveniente de humedales, pozos, ríos, arroyos y agua marina ha disminuido gradualmente. Esto, asociado a las partículas orgánicas e inorgánicas nocivas para el ser humano y para diferentes organismos, provenientes de diferentes actividades, los cuales se presentan en el agua. Debido a ello, es de suma importancia el monitoreo de la calidad del agua con la más alta tecnología disponible al momento.

La GESAMP (Grupo de Expertos sobre los Aspectos Científicos de la Protección del Medio Marino) define la contaminación como la introducción de sustancias en el medio marino, que puedan causar efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos, a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluidas la pesca y otros usos legítimos del mar y el deterioro de la calidad de agua del mar para su utilización (Frid & Caswell, 2017; GESAMP, 1986).

La contaminación surge de sustancias introducidas por el hombre. La definición va más allá de simplemente etiquetar los desechos humanos nocivos como contaminación "Por lo tanto, se deduce que no todo lo que los humanos introducen en el medio marino se convierte en un contaminante".

El ser humano ha utilizado el medio marino durante el tiempo que el planeta ha estado poblado. A medida que la tecnología avanzó, se utilizaron barcos para transportar humanos y eventualmente mover mercancías. Con el desarrollo de la economía, se expulsaron más desechos al mar desde los barcos, a partir de los mercados que se desarrollaron en los puertos y desde la fabricación de bienes. Hasta el siglo XVIII, casi todos los desechos vertidos al mar eran probablemente orgánicos o minerales naturales. El primero se degrada en el medio ambiente, pero podría causar contaminación cuando el nivel de desechos excediera la capacidad del medio ambiente local para asimilarlo. El último, a menudo causa impactos locales, debido a la toxicidad de los metales, pero la dispersión y la dilución en el mar en última instancia harían que estos desechos fueran "inofensivos".

Antes de 1972, los humanos alrededor del mundo arrojaban al océano con impunidad basura, lodos de depuradora (resultado del tratamiento de las aguas residuales) y desechos químicos, industriales y radiactivos. Se arrojaron deliberadamente a los



océanos millones de toneladas de metales pesados y contaminantes químicos, junto con miles de contenedores de desechos radiactivos.

Se calcula que en el planeta existen alrededor de 1400 millones de kilómetros cúbicos de agua, de los cuales el 2.5% corresponden a agua dulce, localizada principalmente en ríos, lagos, glaciares, mantos de hielo y acuíferos, de la cual solo el 0.51% se encuentra en depósitos subterráneos, ríos y lagos (Semarnat, 2015). Solamente el 0.007% del agua es potable y debido a la contaminación, este porcentaje se reduce año tras año. De acuerdo con el grupo de expertos sobre los aspectos científicos de la Protección del Medio Marino (GESAMP), existen fuentes de contaminación que provienen de las plantas industriales, desechos municipales, entrada fluvial y fuentes atmosféricas (Frid & Caswell, 2017). Los contaminantes presentes en las fuentes industriales son: nutrientes, metales pesados, compuestos orgánicos específicos, radionúclidos (átomos radioactivos como el Uranio, Radio y Radón) y otros compuestos con propiedades físico-químicas específicas como pH, salinidad, demanda de oxígeno, dureza etc.

Se reporta que el 37%, de las especies de peces de agua dulce están en riesgo, al igual que el 67% de las especies de moluscos, así como el 52% de las especies de crustáceos y el 40% de los anfibios, y un número importante de especies de aves y vegetales, debido a las fuentes de contaminación (Escobar, 2002; IUCN, 2000).

Kraemer y su equipo de investigación (Kraemer et al., 2001) hacen mención sobre los principales contaminantes y procesos que afectan negativamente la calidad del agua:

- *Contaminantes orgánicos*
- *Compuestos tóxicos orgánicos*
- *Metales pesados*
- *Partículas suspendidas*
- *Acidificación*

El presente trabajo esta orientado al diseño y ensamblaje de un material a base de nanopartículas y polímeros para la eficiente absorción de muestras de agua, que permita la potencial evaluación del contenido de iones cadmio, como uno de los contaminantes tipo metales pesados presentes en aguas costeras.

## **1.1 Metales pesados**

Los metales pesados se definen como elementos metálicos que tienen una alta densidad comparada a la del agua. En particular se comprenden entre metales esenciales como el Cu, Fe, Ni y Zn, y metales no esenciales como el Cd, Hg y Pb (Santos et al., 2018). Asimismo, son considerados elementos traza cuando su presencia se encuentra en concentraciones de menos de 10 ppm (Paul B. Tchounwou, Clement G. Yedjou & Sutton, 2012).

La contaminación del agua marina por metales pesados se debe al incremento de su concentración en los mares debido a la contaminación que se origina en la industria por medio de desechos industriales y en la minería; otra gran fuente de contaminación son los vertederos de las aguas residuales. Esto representa un peligro significativo para la salud cuando se presentan en organismos vivos, agua potable, comida, pintura y aguas residuales (Ya-Xian, 2007).

La toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados para los organismos acuáticos dependen de varios factores como la concentración, el tiempo de exposición, temperatura, pH de la materia orgánica disuelta, dureza total y salinidad. “Es bien sabido que al aumentar la concentración de los metales pesados en el mar, puede causar efectos negativos a los organismos acuáticos, desde el plancton hasta los organismos superiores de la cadena alimenticia en el mar” (Enríquez, 2012). Como resultado hay efectos letales sobre los organismos acuáticos que se deben a la bioacumulación de los elementos tóxicos en el hígado, músculos y tejidos, inhibición de la concentración de proteínas necesarias para la vida e inhibición de las actividades enzimáticas.

Existen concentraciones permisibles de metales de importancia para la salud humana por usos y consumo de agua, descritos por diferentes organismos mundiales de calidad de agua, las cuales se describen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Intervalos permisibles de concentración de metales.

Referencia	Cu <sup>2+</sup>	Cd	Zn	Al
WHO,2011	2 mgL <sup>-1</sup>	0.003 mgL <sup>-1</sup>	0.01-0.05 mgL <sup>-1</sup>	0.2-0.9 mgL <sup>-1</sup>
NOM-127-SSA-1997	2 mgL <sup>-1</sup>	0.005 mgL <sup>-1</sup>	5 mgL <sup>-1</sup>	0.2 mgL <sup>-1</sup>
NOM-001-ECOL	4-6 mgL <sup>-1</sup>	0.005-0.4 mgL <sup>-1</sup>	-	10-20 mgL <sup>-1</sup>
GCDWQ	2 mgL <sup>-1</sup>	0.005 mgL <sup>-1</sup>	< 5 mgL <sup>-1</sup>	< 0.2 mgL <sup>-1</sup>
ESDW	0.05-3 mgL <sup>-1</sup>	0.01 mgL <sup>-1</sup>	5 mgL <sup>-1</sup>	-

El consumo de organismos costeros y de agua dulce proveniente de áreas contaminadas han producido, a nivel global, cerca de 2.5 millones de casos de hepatitis infecciosa, que resultan en 25 000 casos fatales y en un número similar de incapacidades por daño al hígado, con un impacto económico cercano a 10 billones de dólares anuales, sin mencionar epidemias de cólera (UNEP, 2001).

**Como consecuencia, la detección y la eliminación de iones de metales pesados se convierten en un tema imperativo en la ciencia ambiental y para los grupos de protección del medio marino.**

Para la identificación absoluta y evaluación de concentración total de los metales pesados se cuenta con métodos analíticos como: colorimetría, potenciometría, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de emisión por flama, espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado y detección óptica, voltametría y cromatografía de iones.

La manera tradicional de llevar a cabo el análisis de aguas costeras, conlleva la extracción de muestras de agua en puntos estratégicos en cruceros de exploración, su adecuado almacenamiento y traslado a tierra para su posterior análisis en el laboratorio. Es por ello que resulta importante explorar técnicas de análisis alternativas para lograr mediciones en el sitio, durante el viaje de trabajo en la misma embarcación.

En este proyecto de tesis se desarrollará un material a base de nanoestructuras que funcione como transductor para detectar iones metálicos en aguas costeras. Este material estará compuesto por nanopartículas de oro o plata embebidas en hidrogeles. Con lo cual se pretende contribuir en la exploración de técnicas de detección alternativas que puedan ser transportadas para el análisis en el sitio durante la embarcación.

## **1.2 Nanopartículas metálicas**

Se sabe que la nanotecnología es un área interdisciplinaria de la ciencia que trata con la materia a escalas nanométricas ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), a las cuales se presentan propiedades nuevas e interesantes.

Las nanopartículas (NPs) son partículas con dimensiones menores que 100 nm. Éstas exhiben propiedades fisicoquímicas, electrónicas y catalíticas muy distintas a las de su equivalente en bulto (Mingos, 2014). Conforme el tamaño de las partículas se acerca a la nanoescala, el porcentaje de átomos presentes en su superficie crece de forma significativa, derivando en una alta energía superficial y el confinamiento espacial de sus electrones (Vajtai, 2013).

Al incidir radiación electromagnética (Luz) sobre nanopartículas metálicas (oro y plata) se presenta un fenómeno con gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica y detección química/biológica: la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés). La excitación de modos LSPR tiene dos consecuencias principales: la absorción y dispersión selectiva de la radiación electromagnética resonante, así como la generación de campos electromagnéticos de alta intensidad en la superficie de las nanopartículas (Haynes et al., 2005). La excitación del LSPR corresponde a la oscilación coherente y colectiva de los electrones de las nanopartículas debido a la perturbación causada por la incidencia de un fotón de la correcta longitud de onda.

### **1.2.1 Nanopartículas de plata.**

Las nanopartículas de plata tienen una amplia gama de aplicaciones en biomedicina, industria manufacturera, optoelectrónica, energías renovables, sensores químicos y biológicos, textiles y en pintura de fachadas (Bastús, Merkoçi & Puentes, 2014; Xiong et al., 2021). Además las nanopartículas de plata son de suma importancia debido a los iones  $\text{Ag}^+$  que son liberados dándoles aplicabilidad como agente antibacteriano.

Bastús, Merkoçi & Puentes comentan que se ha comprobado que la Ag es la mejor plataforma para la detección por dispersión Raman de superficie (SERS), debido a su respuesta plasmónica (Rycenga et al., 2011).

### 1.2.2 Nanopartículas de oro.

A su vez, las nanopartículas de oro tiene aplicaciones en fotocatalisis, reactores catalíticos, guías de onda fotónicas, diodos, dispositivos fotovoltaicos, terapia de cáncer fototermal, y en SERS para diagnóstico y biodetección (A. Alvarez-Puebla & Liz-Marzán, 2010; Yang et al., 2016). Las nanopartículas de oro han sido uno de los nanomateriales más importantes, debido a las propiedades optoelectrónicas y químicas (Wang & Zhang, 2020). Poseen propiedades optoelectrónicas únicas, las cuales se ajustan por medio de cambios en el tamaño, forma, superficie química o el estado de agregación. Además su relación elevada de superficie-volumen, da lugar a sistemas de detección eficiente con excelente biocompatibilidad (Mingos, 2014).

### 1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales poliméricos compuestos de redes tridimensionales formados por cadenas flexibles, los cuales tienen la capacidad de absorber y retener agua. Este material cuando entra en contacto con el agua se hincha, aumentando su volumen y creando materiales blandos y elásticos sin disolverse (Corrales et al., 2006; Echeverri et al., 2009; Peñaranda & López, 2009). Esta capacidad de hinchamiento permite a los hidrogeles hidratarse hasta llegar a un equilibrio en presencia de un exceso de agua, siendo este equilibrio la respuesta de un balance entre la hidratación y fuerzas elásticas. Los hidrogeles son de naturaleza hidrófila debido a que en su estructura presentan grupos funcionales como -OH, -COOH, -CONH-, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H; en un ambiente acuoso estos grupos hidrófilos se hidratan sin que se disuelva el hidrogel debido al entrecruzamiento entre cadenas de polímero (Martínez María, 2016).

Los hidrogeles se caracterizan por tener:

- a) *Grupos hidrófilos.*
- b) *Insolubilidad en agua.*
- c) *Consistencia suave y elástica.*
- d) **Capacidad de hinchamiento.**

### **1.3.1 El rol del agua en un hidrogel**

Un gel puede retener una cantidad extraordinaria de agua, incluso el 99%. Así, el hidrogel es esencialmente agua. El comportamiento global y el rendimiento de los hidrogeles están determinados, en gran medida, por la cantidad, la estructura y las propiedades del agua, así como por las características que asume el agua en contacto e interaccionando con la red polimérica sólida (Singh et al., 2017).

El agua puede considerarse como una estructura en la que la amplia conectividad de diferentes regiones se establece mediante los enlaces de hidrógeno. El agua en presencia de una interfase sólida (red polimérica), presenta una perturbación importante de la red de los enlaces de hidrógeno cerca de la superficie, la red de enlaces de hidrógeno es distorsionada puesto que los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua son parcialmente sustituidos por enlaces entre el agua y la superficie. La movilidad de las moléculas adsorbidas directamente sobre la superficie hidrofílica es reducida, mientras que las moléculas de agua completamente hidratadas a una distancia mayor de la superficie presentan coeficientes de difusión similares a los del agua en bulto. Más aún, sobre sustratos hidrofílicos, se encuentra una mayor densidad de moléculas que en el agua en bulto. La orientación de las moléculas de agua sobre superficies o segmentos hidrofóbicos se ven afectadas por los grupos de enlaces de hidrógeno, evitando la dirección de las moléculas hacia el material no polar. El agua entonces mantiene una interacción entre enlaces de hidrógeno comparable a la del bulto. No solo las cadenas poliméricas que forman el esqueleto del hidrogel sino también los brazos que enlazan dichas cadenas determinan las características de la red del hidrogel. Estos brazos formados por los agentes entrecruzantes pueden mostrar un carácter hidrofílico/hidrofóbico. Por tanto, la densidad y naturaleza de entrecruzantes debe ser también considerada para obtener la representación completa del hidrogel. El grado de hinchamiento del hidrogel se verá reducido al aumentar la cantidad de entrecruzantes. La red polimérica será distinta dependiendo de la cantidad de entrecruzantes, aunque se utilice el mismo tipo de polímero y agente.

Las propiedades de un hidrogel dependen fuertemente de la organización de las moléculas de agua, determinadas por interacciones agua-polímero. Como se ilustra en

la figura 1 el agua dentro del hidrogel puede existir en tres estados físicos (Singh et al., 2017) :

- 1) El agua libre, la cual no está enlazada a las cadenas de polímero y se comporta como agua en bulto.
- 2) El agua semi-enlazada o agua intersticial, la cual está débilmente enlazada a la cadena de polímero o interactúa débilmente con el agua enlazada.
- 3) El agua enlazada, la cual está fuertemente asociada con los segmentos hidrofílicos del polímero.



**Figura 1.** Tres estados físicos del agua en el hidrogel (Adaptado por (Singh et al., 2017)).

Las características del hidrogel dependen de ambas, la cantidad de agua enlazada así como de agua intersticial y del tipo de interacción entre ellas y con la red de polímero. Conforme el hidrogel se va hinchando, la proporción de agua libre aumenta considerablemente, pero no influencia las propiedades del hidrogel.

### 1.3.2 Mecanismo de hinchamiento.

En el estado seco, el hidrogel (xerogel) es un compuesto de material sólido, con poca cantidad de agua (principalmente agua enlazada) y aire presente en los poros. Mientras que la capacidad de hinchamiento del hidrogel es sólo función del contenido sólido, las propiedades mecánicas son función de todos los elementos (sólido, líquido y gas). La parte sólida provee resistencia mecánica, mientras que las partes líquida y gaseosa del

compuesto debilitan las propiedades al reducir la interacción intermolecular de las cadenas de polímeros, que son la única fuente de resistencia mecánica.

Cuando el hidrogel seco entra en contacto con agua, ésta ataca la superficie polimérica del hidrogel, hidratando los grupos polares comenzando a formar la capa de agua enlazada (Singh et al., 2017). Tan pronto como los grupos polares se hidratan, la red comienza a hincharse, es decir, empieza a expandirse, permitiendo que otras moléculas de disolvente penetren dentro de la red del hidrogel. Las cadenas de polímeros cambian su conformación, lo que aumenta la movilidad del agua, mientras que los grupos hidrofóbicos comienzan a agregarse entre ellos encontrando un entorno hostil, acuoso. Después de este proceso, donde no todos los grupos polares están hidratados, la red absorbe más cantidad de agua debido a la presión osmótica buscando diluir las cadenas poliméricas. Esta agua hidrata los grupos polares no hidratados formando más capa de agua enlazada y rellenará los espacios entre las cadenas ya hidratadas; creando con ello capas de agua intersticial.

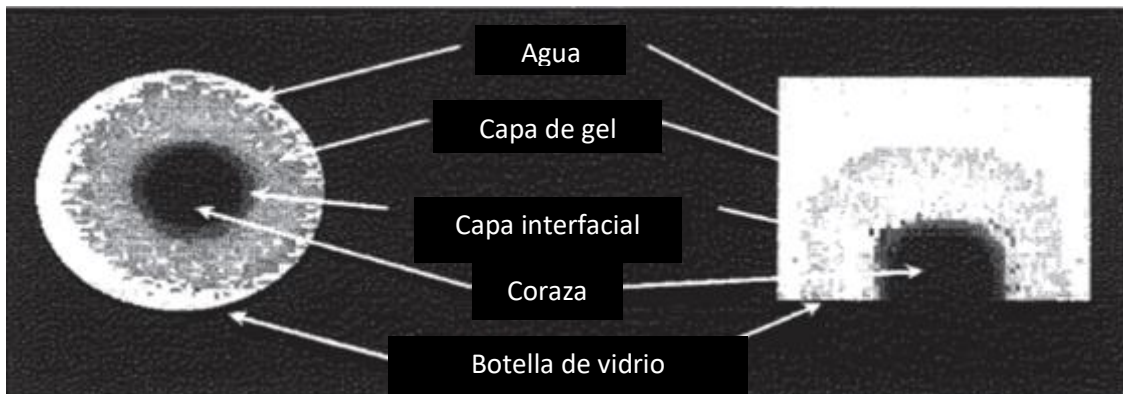
Al hinchamiento se oponen los enlaces covalentes y entrecruzamientos físicos, que dan lugar a la fuerza elástica. El agua intersticial pone tanto el agua como el hidrogel en contacto con el entorno exterior porque une el agua libre, la cual mantiene las características del agua en bulto. Por último, en el equilibrio donde la elasticidad y las fuerzas osmóticas están equilibradas, no hay hinchamiento adicional.

El aumento del número de grupos iónicos en el esqueleto del polímero aumenta la capacidad de hinchamiento del hidrogel. Esto se debe al aumento simultáneo del número de contra-iones dentro del gel, lo que produce una presión osmótica adicional que hincha el gel (Flory, 1953).

Castelli et al. mencionan que a pesar de que los grupos funcionales y los iones determinan principalmente el hinchamiento de un hidrogel, la cantidad y el tipo de agente entrecruzante también afectan de forma crítica a las propiedades de hinchamiento (Castelli et al., 2000).

El hinchamiento no es un proceso continuo, como se ilustra en la figura 2; se observa el crecimiento de una capa del gel y la presencia de una coraza el cual irá disminuyendo a medida que el hidrogel vaya hidratándose; puede observarse además una capa en la interfase entre la coraza y la capa de gel.





**Figura 2.** Hidratando la hidroxipropilcelulosa (HPC) se hace evidente una interfaz entre el núcleo seco y la capa de gel evidente (Adaptado de Kojima et al. 1998).

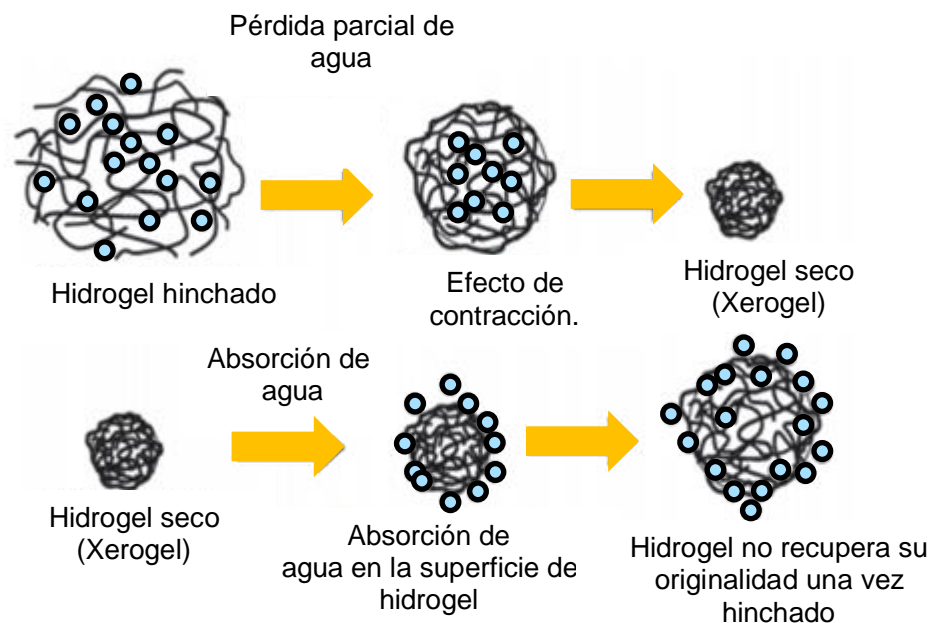
### 1.3.3 Mecanismo de secado.

Cuando el hidrogel se encuentra en un estado deshidratado, se obtiene un material híbrido denominado xerogel. Es decir, cuando el hidrogel se somete a secado a temperatura y presión ambiente, el agua se evapora provocando el colapso de la red estructural aumentando la rigidez del material (González Velázquez, 2016; Jim, 2015).

El mecanismo de secado se produce a través de tres pasos, la pérdida de agua libre, la pérdida de agua intersticial y por último y sólo parcialmente la pérdida del agua enlazada (Okano, 1998; Singh et al., 2017). El proceso de secado provoca una deshidratación con la consiguiente contracción del hidrogel.

El agua libre del hidrogel se evapora primeramente, por segundo el agua intersticial comienza a evaporarse, y el hidrogel se transforma en un estado intermedio entre un gel y el de un vidrio. Cuando el contenido del agua es reducido, el hidrogel se transforma a un estado de sólido amorfo con trazas de agua enlazada permaneciendo en el polímero. Cuando el hidrogel seco se vuelve a hinchar en agua, se produce el proceso contrario, a partir de la hidratación de las cadenas poliméricas que forman la capa de agua enlazada y posteriormente el establecimiento de capas de agua intersticial y libre. La composición y disposición del agua en el interior de la red polimérica cambia con respecto a las encontradas en el proceso previo de hinchamiento. La captación de agua se produce

partiendo de un hidrogel seco que no se parece al hidrogel seco anterior. La reubicación de las moléculas de agua se produce en una estructura en forma diferente. De hecho, el volumen final del hidrogel resulta diferente al visto anteriormente. La conformación de las cadenas poliméricas, sus entrelazados e interacciones físicas son diferentes y el proceso de rehidratación ocurre de forma diferente cuando rehidratamos un gel seco (Figura 3). Esto significa que cualquier proceso de hinchamiento, secado y rehinchado, aunque siempre adopta la misma estructura polimérica desde el punto de vista químico, tendrá lugar en estructuras de cadenas que tienen diferentes conformaciones, entrelazados, interacciones y fuerzas de enlace tanto de los polímeros como de los entrecruzantes.

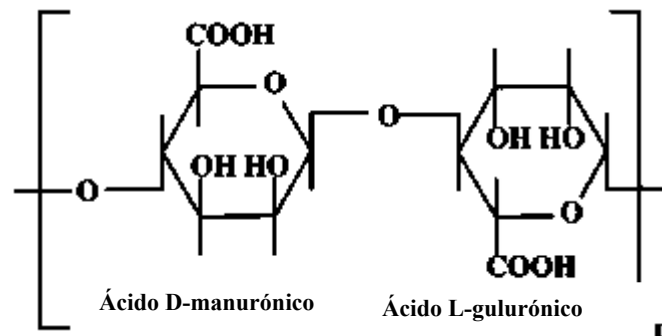


**Figura 3.** Secuencia de hidratación y deshidratación del hidrogel (adaptado por (Singh et al., 2017)).

### 1.3.4 Hidrogeles a base de alginato de sodio.

En particular, el alginato es un ejemplo bien conocido de un polímero que forma un hidrogel mediante interacciones iónicas. El alginato es un biopolímero de origen natural extraído de un compuesto llamado ficocoloides proveniente de las algas marinas, que tiene la propiedad de formar soluciones viscosas o geles (Hernández-Carmona et al., 2012; Wayne R. Gombotz, 1998). También el alginato se describe como una sal de ácido

algínico que forma parte de la pared celular y de las regiones intercelulares de las feofitas (Grupo de algas marinas que contienen un pigmento pardo (Quitral et al., 2012)). El alginato se compone de un copolímero de bloque lineal de ácido  $\beta$ -D-manurónico y de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico, (esquemático en la figura 4) unidos por enlaces glucosídicos (1-4), agrupados en tres tipos de segmentos: D-manurónico (M), L-gulurónico (G) y un tercer segmento de diadas con ambos ácidos alternados (MM, GG, MG).

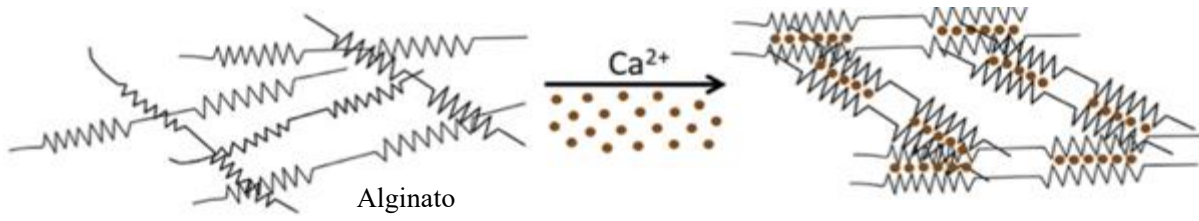


**Figura 4.** Estructura química del ácido algínico (P.Soares, 2004).

En su naturaleza, el alginato se encuentra conformando geles con iones de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  y  $\text{Ba}^{+2}$ . Su función es conceder fuerza y flexibilidad al tejido del alga.

Los hidrogeles de alginato pueden formarse por medio de interacciones físicas o químicas de cadenas de polímeros adyacentes. Cuando el alginato entra en contacto con iones metálicos divalentes sufre una gelificación, como se muestra en la figura 5 (Porter et al., 2021).

Los geles de alginato se forman de manera rápida, comúnmente por una solución de  $\text{CaCl}_2$ , dando como resultado un entrecruzamiento rígido y variado, además un mayor gradiente de concentración debido a la alta solubilidad del cloruro de calcio (Kuo & Ma, 2001; Sun & Tan, 2013).



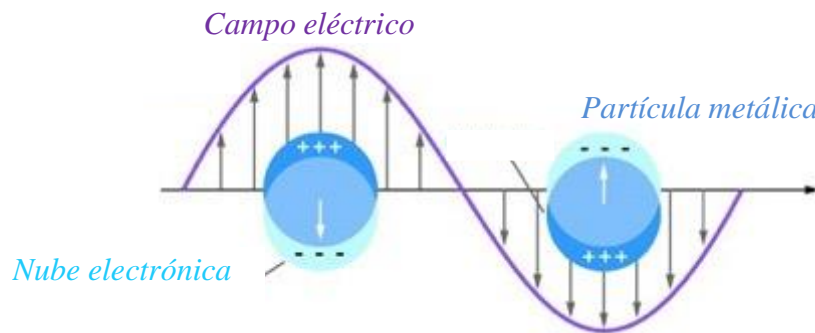
**Figura 5.** Hidrogel de alginato formado por entrecruzamiento (Bidarra et al., 2014).

## Capítulo 2. Antecedentes

---

Las nanopartículas metálicas han adquirido gran relevancia en los últimos 10 años debido a su gran interacción con la luz visible, mediante el fenómeno conocido como resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR) (Zamario, 2008).

La LSPR puede definirse como la interacción de la luz incidente (onda electromagnética EM) con la nanopartícula metálica, resultando en la excitación de sus electrones haciéndolos oscilar coherente y colectivamente, amplificando la magnitud de los campos electromagnéticos justo en la superficie de la nanopartícula. Este fenómeno se produce en el momento en que la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia natural de oscilación de los electrones de la nanopartícula (Willels, 2006). Esto conduce a la oscilación de la nube electrónica de la nanopartícula, con la frecuencia del LSPR, como se esquematiza en la figura 6.



**Figura 6.** Resonancia del Plasmón de superficie localizado (Hong et al., 2013).

Debido a la propiedad que tienen las nanopartículas metálicas al interactuar con la luz, se pueden emplear para desarrollar nuevos sensores químicos incorporando muchas ventajas tales como la estabilidad y la fácil funcionalización con otras moléculas.

Azzam et al, mencionan la importancia de la tecnología de nanopartículas, proporcionando grandes oportunidades y posibilidades para el desarrollo de una nueva generación de herramientas de detección. En particular, en la última década se ha aplicado a la detección de iones de metales pesados utilizando nanopartículas funcionalizadas. Por esta razón, se espera que los sensores basados en nanopartículas

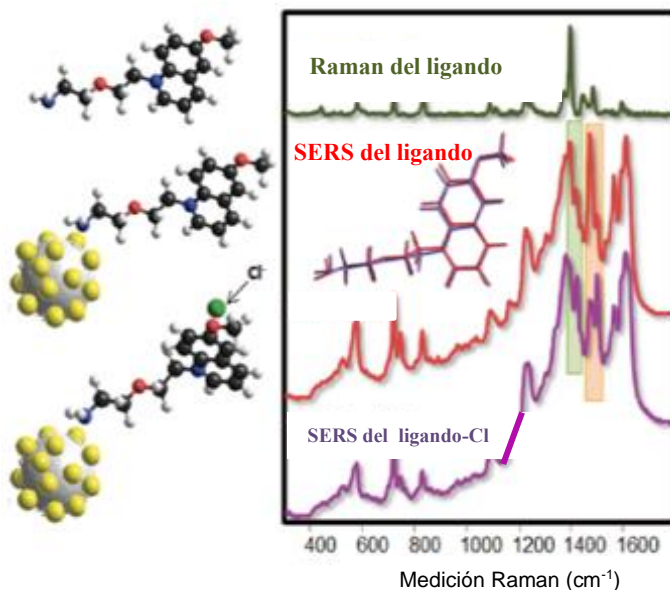
de oro cambien los fundamentos de la detección de metales pesados (Azzam et al., 2014).

Durante la década pasada, el campo del monitoreo ambiental ha visto la aplicación de nanopartículas (NPs) como sondas funcionales para analizar toxinas, iones metálicos, contaminantes orgánicos e inorgánicos, con el fin de reducir los riesgos para la salud humana y el ambiente. Además Jeevika et al, reportaron que se han hecho ensayos colorimétricos, los cuales se han desarrollado para la determinación de iones metálicos pesados basados en nanopartículas de oro y plata, debido a su alto coeficiente de extinción y a las propiedades LSPR (Jeevika & Shankaran, 2014).

Alternativamente, las nanopartículas metálicas (Au o Ag) pueden convertirse en potentes sondas a nanoescala, funcionalizando su superficie con moléculas adecuadas. Dichas moléculas además de unirse fuertemente a la superficie de las nanopartículas metálicas, también poseen sitios de unión adicionales para interactuar, debido a su fuerte afinidad, con los iones metálicos en solución (Gascón et al., 2009; Haibing Li , Zhimin Cui, 2009). Priyadarshini et al. estudiaron el efecto de las nanopartículas de oro como detector de iones metálicos en aguas residuales. Dando referencia a la aplicabilidad de esta estrategia para la identificación de metales pesados como el arsénico, mercurio, cromo, cobre, cadmio, plomo (Priyadarshini & Pradhan, 2017). De igual forma Ying Zhou et al, estudiaron la detección de metales pesados como el cobre, usando nanopartículas de plata funcionalizadas con la molécula ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA); con el propósito de aplicarlo en la determinación del  $\text{Cu}^{2+}$  en agua potable (Zhou et al., 2011). Álvarez-Puebla et al. propusieron el uso de las nanopartículas de oro para la detección de metales pesados en el agua (R. A. Alvarez-Puebla & Liz-Marzán, 2012).

Tsoutsis et al. reportaron la detección y cuantificación del ion cloruro, al registrar los cambios de los modos vibracionales que ocurren en una interfase específica por medio de la técnica de espectroscopia SERS (dispersión Raman incrementada en la superficie). Para ello, se utilizaron micropartículas recubiertas con nanopartículas de plata. Utilizaron un ligando orgánico amino-MQAE con una cadena lateral que contiene un grupo amino terminal, que es necesaria para la unión covalente de la molécula a la superficie metálica. La molécula amino-MQAE se identificó por una banda de absorción entre  $315 \text{ cm}^{-1}$  y  $341 \text{ cm}^{-1}$ . Esta señal se inactiva en presencia de iones cloruro. Como resultado, detectaron

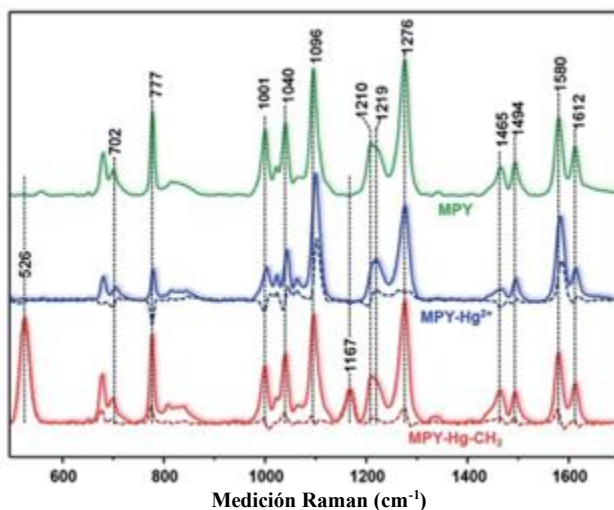
el ion cloruro con una concentración equimolar de  $10^{-6}$  M. En la figura 7 se muestra como los átomos de cloruro interactúan con el anillo aromático provocando cambios en la geometría y en los modos vibracionales (Tsoutsis, 2011).



**Figura 7.** Izquierda: Representación esquemática del proceso de detección. Derecha: Espectros Raman y SERS de amino-MQAE y espectro SERS de la amino-MQAE en presencia de una concentración equimolar de cloruro ( $10^{-6}$  M). Las muestras fueron excitadas con una línea láser de 532 nm (Adaptado por (Tsoutsis et al., 2011)).

Guerrini et al. reportaron el primer ejemplo de un sensor basado en SERS para detectar la especiación química de iones metálicos tóxicos en agua a niveles traza. El objetivo de esta investigación fue la detección del  $\text{Hg}^{2+}$  inorgánico y el metilmercurio que es toxicológicamente relevante ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), por medio de la técnica espectroscopia SERS. Para la detección del  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  fabricaron una monocapa autoensamblada de 4-mercaptopiridina (MPY) sobre materiales plasmónicos híbridos altamente activos SERS formados por una capa densa de nanopartículas de oro interactivas ancladas en micropartículas de poliestireno (PS). Los resultados que adquirieron fueron por medio de los modos vibracionales entre las interacciones de la molécula MPY adsorbida en la superficie de la nanopartícula de oro (Figura 8, curva en verde). Obtuvieron la señal SERS del ligando (MPY) con el ion inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ), mediante un aumento en las intensidades del ligando (MPY) debido a la presencia del  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 8, curva en azul).

Mostraron los espectros SERS del ligando MPY en presencia de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (Figura 8, curva en rojo). Sorprendentemente, surgen dos nuevas bandas con intensidades de 526 y 1167  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a los modos de estiramiento y flexión, respectivamente, del grupo  $\text{Hg-CH}_3$  que une el ligando MPY.



**Figura 8.** Espectros SERS de 4-mercaptopiridina (MPY) en perlas PS @ Au antes y después de la exposición a soluciones de  $\text{HgCl}_2$  20 ppb y  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  15.1ppb.

Concluyeron con la obtención de un sensor basado en SERS para la especiación química de  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$ , con cambios espectrales característicos en el quimiorreceptor SERS que permite su posible detección a niveles traza (Guerrini, 2014).

Jun Yin et al. informaron sobre una nueva clase de sensor basado en SERS activo para la detección sensitiva y selectiva para el ion cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). El diseño de este sensor SERS consistió en sintetizar nanopartículas de oro de 41nm, codificadas con una molécula activa en Raman anclada mediante un grupo disulfuro, y una capa de cadmio unido con un recubrimiento polimérico llamado Metoxy-polietilenglicol tiol(PEG-SH) injertado en la nanopartícula. Además hacen mención sobre la importancia de recubrir las nanopartículas poliméricamente, el cual ayuda a estabilizar las nanopartículas contra la agregación de las mismas y en reconocer el ion divalente Cadmio a través de la interacción metal-ligando. Los resultados que obtuvieron, mostraron que el sensor SERS tiene una excelente selectividad por  $\text{Cd}^{2+}$



sobre otros metales. También reportan que pudieron detectar el  $Zn^{2+}$ , debido a que tiene en términos electrónicos una estructura similar a la del ion divalente Cadmio. Concluyeron en la presentación de un nuevo diseño de nanosensor SERS para  $Cd^{2+}$  con una alta sensibilidad y selectividad, basado en el uso de un nuevo colorante Raman con grupos disulfuro, un nuevo ligando polimérico para la quelación específica del  $Cd^{2+}$  (Yin et al., 2011).

Jeevika et al. investigaron sobre la síntesis química de un nanosensor basado en hidrogeles de gelatina y polivinil alcohol (PVA) con nanopartículas de plata funcionalizadas, además averiguaron sobre las características fisicoquímicas para sensor iones de mercurio (II) por métodos colorimétricos. El objetivo de esta investigación fue establecer una nueva prueba colorimétrica de detección para  $Hg^{2+}$  basado en nanopartículas de plata. Se comenta que al momento de adicionar el  $Hg^{2+}$  las nanopartículas de plata tienden a agregarse, mostrando un cambio en su color, de amarillento a incoloro. Pudieron probar que el nanosensor puede detectar  $Hg^{2+}$  a bajas concentraciones con niveles de 125 nM, con un tiempo de incubación de 2 minutos. Otros resultados que obtuvieron fueron de la detección colorimétrica del  $Hg^{2+}$  basado en los hidrogeles AgNPs/PVA. Ellos dejaron por 45 minutos a 1h los hidrogeles en contacto con  $Hg^{2+}$ , a concentraciones de 0.5 mM a 5 pM . Mostraron que al momento de colocar los hidrogeles por 1h, hubo un aumento en el color del hidrogel teniendo una concentración de  $Hg^{2+}$  de  $10^{-8}$  M. Concluyeron que el nanosensor mostró una buena sensibilidad para  $Hg^{2+}$  con un límite de detección de (LOD) 25 nM. Este nanosensor de hidrogeles de gelatina y polivinil alcohol (PVA) con nanopartículas de plata funcionalizadas es muy versátil y prometedor para diversas aplicaciones incluyendo sensores, recubrimientos antimicrobianos, catálisis y monitorización de alimentos (Jeevika & Ravi, 2016).

Arun Kodoth et al. reportan sobre la síntesis verde de nanopartículas de plata incorporadas en pectina basada en un gel copolimérico con el objetivo de usarlo como un material adsorbente para la remoción de metales divalentes. Para la evaluación de metales divalentes, fabricaron un hidrogel obtenido por microondas en una solución de pectina conteniendo nanopartículas de plata. Los resultados que obtuvieron fueron la

evaluación de la capacidad de adsorción catiónica del hidrogel en presencia de iones metálicos como el Cu (II) y Pb (II) en solución acuosa. Además Arun Kodoth et al. comentan que en presencia de las nanopartículas de plata en el hidrogel, se observa una mejora en la capacidad de adsorción del gel sobre los adsorbatos mencionados anteriormente. Teniendo un máximo de adsorción para el Cu (II) de 111mg/g y para el Pb(II) de 130mg/g (Kodoth & Badalamoole, 2020).

Actualmente existen métodos analíticos altamente sensibles convencionales para la detección y cuantificación de cationes metálicos:

- Espectrometría de absorción atómica o espectroscopia de emisión.
- Generador de vapor frío atómico por espectrometría de fluorescencia (CVAFS)
- Espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS).

Sin embargo, estas técnicas tradicionales son generalmente caras, largas, no portátiles e incompatibles con la rutina de medición. En este sentido, ha habido un creciente interés en desarrollar estrategias de detección alternativas capaces de superar las limitaciones intrínsecas de estos métodos analíticos bien establecidos. La necesidad de desarrollar técnicas de monitoreo en el sitio, rápidas y simples es prioritaria para el análisis de especiación, buscándose evitar la recolección de muestras, los pretratamientos y el almacenamiento como pasos críticos que determinan la detección precisa del analito.

Unas de las nuevas tecnologías que se aplica en la detección de iones traza de metales pesados, es la técnica de colorimetría asistida por absorción UV, biosensores ópticos (Hsiao-Chung et al., 2003) y la dispersión Raman Incrementada en la superficie (SERS) (Ya-Xian, 2007).

La espectroscopia Raman se ha visto considerablemente mejorada en los últimos 15 años, se ha convertido en una técnica de identificación molecular de gran utilidad. La principal ventaja de la espectroscopia Raman es su capacidad para proporcionar información espectral de la estructura molecular y que puede ser utilizado en condiciones ambientales en casi todos los entornos sin el requisito especial para la preparación de la muestra. La espectroscopia Raman por lo general carece de suficiente sensibilidad para la detección de la señal dispersada por el analito a escala de concentración muy baja.

Afortunadamente, los avances en investigación relacionados a la espectroscopía Raman amplificada por efecto de superficie (SERS), en el que la señal Raman se ve reforzada en cuatro a seis órdenes de magnitud gracias a la presencia de nanopartículas plasmónicas, proporcionan un método alternativo para la detección de analitos con límites de detección a muy bajas concentraciones.

Como resultado, SERS ha surgido como una poderosa herramienta analítica que se ha implementado durante la última década en diferentes aplicaciones, particularmente en el análisis y monitoreo ambiental, biodetección, diagnóstico y bioimagen (L.Guerrini, 2014). SERS inclusive se ha podido aplicar a la identificación de especies catiónicas sin modos vibracionales, como iones metálicos monoatómicos, por medio de métodos indirectos. Estos métodos indirectos se basan en el análisis de un ligando con alta sección transversal SERS que se adsorbe directamente sobre la superficie plasmónica (nanopartícula). Estas moléculas ligando atrapan iones metálicos, modificando así sus modos vibracionales debido a la presencia de dichos iones. Es por ello que estas moléculas ligando juegan un papel muy importante para la detección indirecta de iones metálicos monoatómicos, carentes de modos vibracionales, mediante espectroscopia SERS.

Estos métodos producen límites de detección que van desde concentraciones milimolar a los regímenes nanomolares, que son competitivos con los obtenidos cuando se utiliza la cromatografía de exclusión de iones o electrodos selectivos de iones.

Los límites de detección de la espectroscopia SERS promueven la motivación para el ensamblaje y desarrollo de nuevos materiales que puedan conjuntar propiedades de eficiente absorción de agua para la toma de muestras acuosas *in-situ*, junto con propiedades plasmónicas que permiten la potencial evaluación de metales pesados presentes en muestras de agua, mediante la utilización de hidrogeles con nanopartículas plasmónicas embebidas.

Basados en los antecedentes descritos, en este proyecto se propone desarrollar un material a base de nanopartículas plasmónicas funcionalizadas con moléculas ligando tipo 4-MBA receptoras de iones, las cuales se encuentran embebidas en hidrogeles,

obteniendo con ello un material híbrido con eficientes propiedades de absorción de agua y a su vez respuesta plasmónica, para la potencial evaluación de metales pesados en aguas costeras con presencia de iones cadmio.

## Capítulo 3. Hipótesis de investigación

---

- **Planteamiento del problema**

La detección de metales tales como el cadmio, es de gran interés en el monitoreo de contaminantes en aguas costeras. La manera tradicional de llevar a cabo su análisis, conlleva la extracción de muestras de agua en puntos estratégicos durante cruceros de exploración, su adecuado almacenamiento y traslado a tierra para su posterior análisis en el laboratorio. Es por ello que resulta importante explorar técnicas de análisis alternativas para lograr mediciones en el sitio, durante el viaje de trabajo en la misma embarcación.

Actualmente, el continuo avance de la tecnología permite encontrar espectroscopios Raman portátiles. Lo cual, aunado al gran desarrollo en las últimas décadas de técnicas de detección como la espectroscopia Raman incrementada en la superficie (SERS), la colocan como candidato a ser tomado en cuenta para su transportación y poder lograr mediciones en el sitio.

Debido a ello, resulta importante diseñar y ensamblar materiales nanoestructurados con propiedades de eficiente absorción de agua y que contengan nanopartículas que puedan generar modos plasmónicos (LSPR) para lograr campos eléctricos de gran intensidad necesarios en técnicas de detección como SERS.

### **3.1 Hipótesis**

Es posible embeber nanopartículas plasmónicas en hidrogeles a base de alginato de calcio, los cuales a su vez puedan adsorber eficientemente muestras de aguas con contenido del ion de cadmio .

### **3.2 Objetivos**

#### **3.2.1. Objetivo general.**

Desarrollar un material híbrido a base de nanopartículas metálicas embebidas en hidrogeles, ensamblados a partir de alginato de sodio, para la absorción de muestras de aguas que permitan la potencial detección de iones cadmio.

#### **3.2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar nanopartículas de plata.
- Sintetizar nanopartículas de oro.

- Analizar la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) de las nanopartículas metálicas obtenidas.
- Caracterizar la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión.
- Funcionalizar las nanopartículas con la molécula ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA).
- Sintetizar hidrogeles a base de alginato de sodio.
- Embeber las nanopartículas metálicas en hidrogeles a base de alginato de sodio.
- Obtener Xerogeles de los distintos hidrogeles obtenidos.
- Evaluar las curvas de absorción de agua de los distintos Xerogeles.
- Realizar un proceso de filtración del agua costera para remoción de sales y materia orgánica.
- Evaluar las curvas de absorción de los distintos Xerogeles con agua con contenido del ion cadmio.
- Analizar la retención de iones cadmio por los hidrogeles obtenidos.

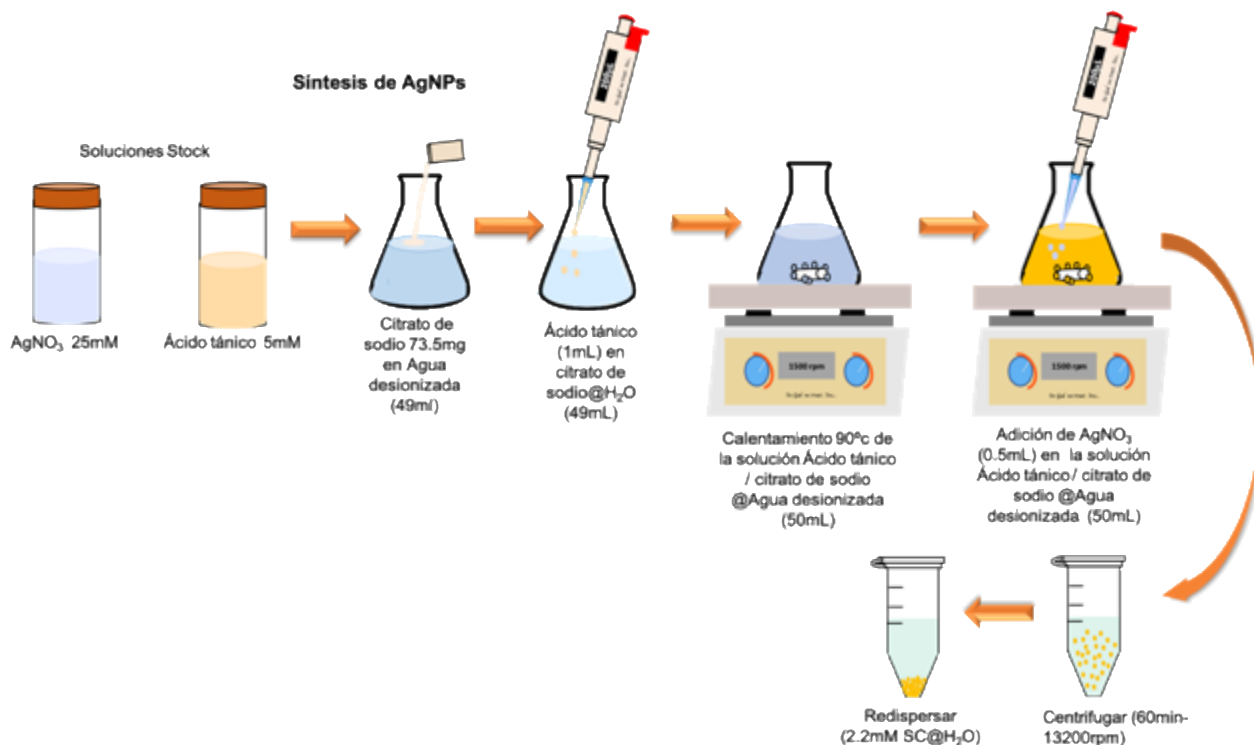
## Capítulo 4. Metodología.

### 4.1 Síntesis de nanopartículas metálicas.

#### 4.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata se sintetizaron utilizando el método de reducción de nitrato de plata con una combinación de citrato de sodio y ácido tánico para controlar la cinética de crecimiento según la metodología expuesta por Bastús y colaboradores (Bastús, Merkoçi & Puentes, 2014).

Para la elaboración de las nanopartículas de plata se utilizaron 3 reactivos, citrato de sodio, ácido tánico y nitrato de plata. Inicialmente se prepararon 2 soluciones madre, una de nitrato de plata [25 mM] y otra de ácido tánico [5 mM]. Posteriormente se vertieron 73.5mg de citrato de sodio en 49 mL de agua y se añadió 1mL de la solución madre de ácido tánico para obtener 50 mL de solución a 0.1mM de ácido tánico y 5 mM de citrato de sodio. La solución de citrato de sodio/ácido tánico se calentó a una temperatura de 90°C bajo agitación moderada. Una vez alcanzada la temperatura se añadió 0.5 mL de la solución madre de nitrato de plata [25 mM].

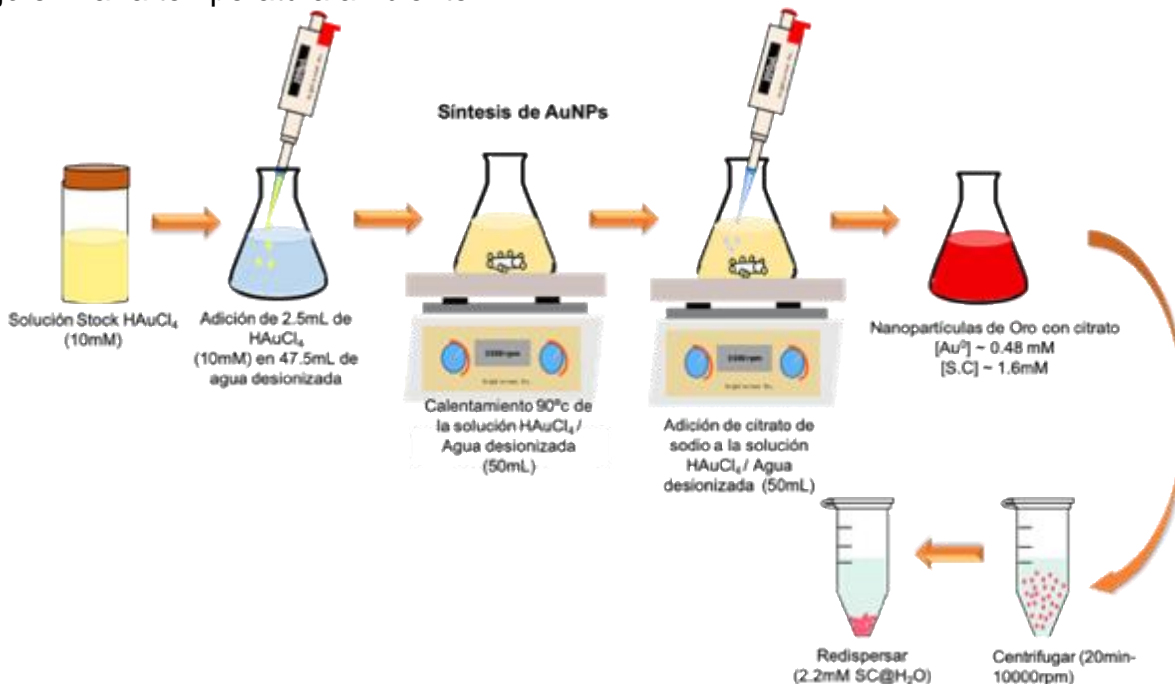


**Figura 9.** Síntesis de las nanopartículas de plata y su proceso de centrifugado y lavado.

Las nanopartículas de plata sintetizadas se sometieron a un proceso de lavado, utilizando la centrifugación y la redispersión. La condición que se maneja para el centrifugado fue de 60 minutos a 13200 rpm. En el proceso de redispersión se usó una solución de citrato de sodio con una concentración de 2.2 mM, con el objetivo de estabilizar las nanopartículas de plata.

#### 4.1.2 Síntesis de nanopartículas de oro.

Las nanopartículas de oro se sintetizaron empleando el método de Turkevich para la reducción de ácido tetracloroáurico con citrato de sodio en presencia de temperatura. Para la realización de la síntesis de nanopartículas de oro se preparó una solución madre de  $\text{HAuCl}_4$  con una concentración de 10 mM. Posteriormente se extrajo 2.5 mL de la solución madre de  $\text{HAuCl}_4$  y se vertió en un matraz Erlenmeyer con 47.5 mL de agua desionizada para obtener 50 mL de una solución a 0.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$ . Seguido se calentó la solución precursora hasta superar los  $90^\circ\text{C}$ . Cuando se alcanzó la temperatura se agregó abruptamente 2.5 mL de solución de citrato de sodio 1.6 mM. La solución se mantuvo bajo agitación hasta tornarse color rojo. Se retiró la solución de la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente.



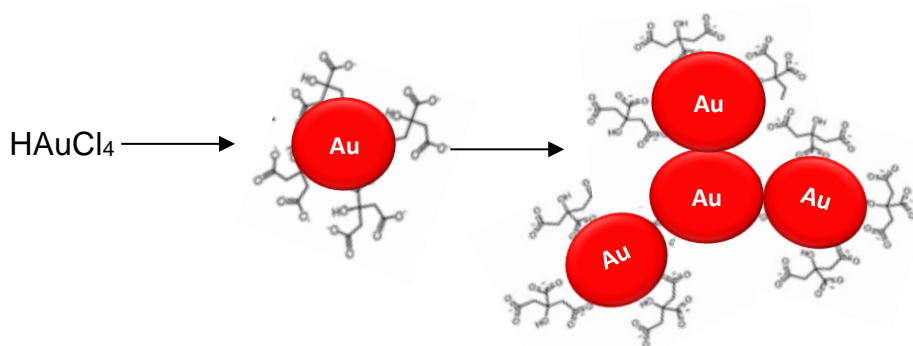
**Figura 10.** Síntesis de las nanopartículas de oro y su proceso de centrifugado y lavado.



Las nanopartículas de oro sintetizadas se sometieron a un proceso de lavado, utilizando la centrifugación y la redispersión. Las condiciones óptimas de centrifugado fueron de 20 minutos a 10000 rpm. En el proceso de redispersión se usó una solución de citrato de sodio con una concentración de 2.2 mM, con el objetivo de estabilizar las nanopartículas de oro.

#### 4.2 Funcionalización de las nanopartículas metálicas.

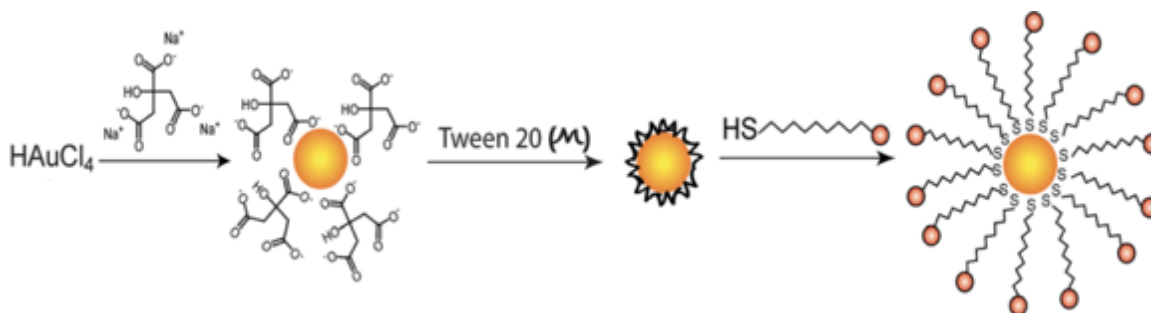
El oro coloidal puede sufrir una agregación irreversible al añadirse moléculas tipo tior para la funcionalización de las nanopartículas. Debido a que el citrato de sodio se adsorbe a través de interacciones no covalentes en la superficie de las nanopartículas de oro, puede ser fácilmente desplazado por otras especies con mayor afinidad de unión y en el proceso desestabilizar el coloide, ocasionando una agregación irreversible como se muestra en la figura 9 (Yeh, Creran and Rotello, 2012).



**Figura 11.** Agregación irreversible de las nanopartículas metálicas.

##### 4.2.1 Utilización del surfactante Tween20 como estabilizante.

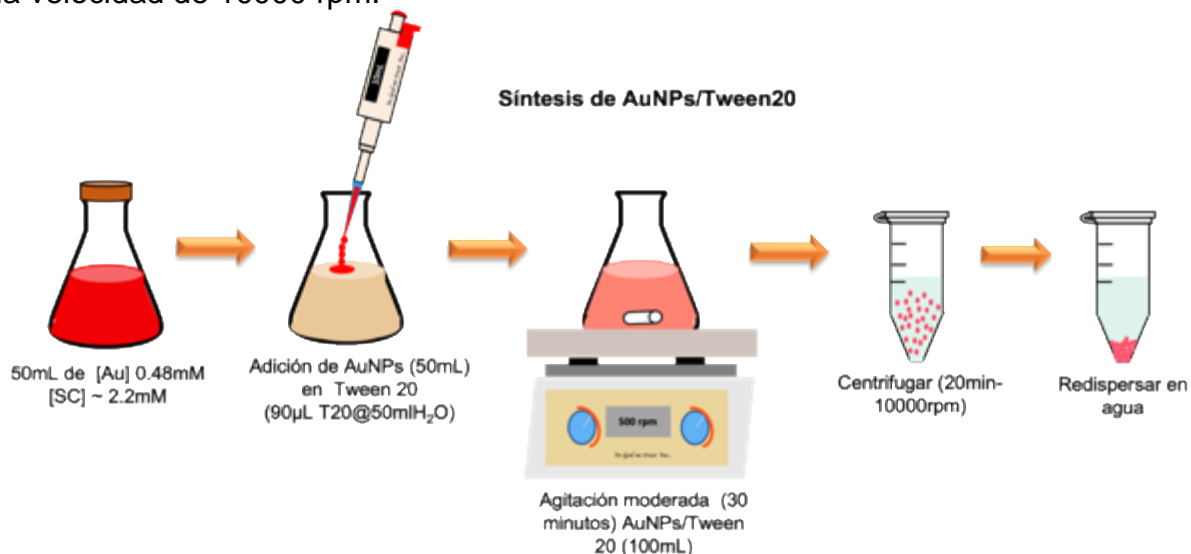
Para evitar el problema de agregación de las nanopartículas metálicas al momento de funcionalizarlas, se utilizó el surfactante Tween20 basados en la metodología empleada por Aslan et a 2002. La presencia del surfactante Tween20 envolviendo a las nanopartículas, provee de una mayor estabilidad contra una agregación irreversible (Aslan & Pérez-Luna, 2002). Este proceso se describe como una capa protectora de oligo-(etilenglicol) en la superficie de las partículas (impidiendo la fusión de éstas) permitiendo la posterior cobertura completa de una monocapa de alcanotioles alrededor de los coloides. El proceso se describe en la figura 12.



**Figura 12.** El intercambio de ligando de los tioles funcionalizando las AuNPs, estabilizadas originalmente con citrato, se consiguió mediante el uso del surfactante Tween20 como intermediario (Adaptado de Yeh et al., 2012).

### a) Tween20 sobre nanopartículas de oro.

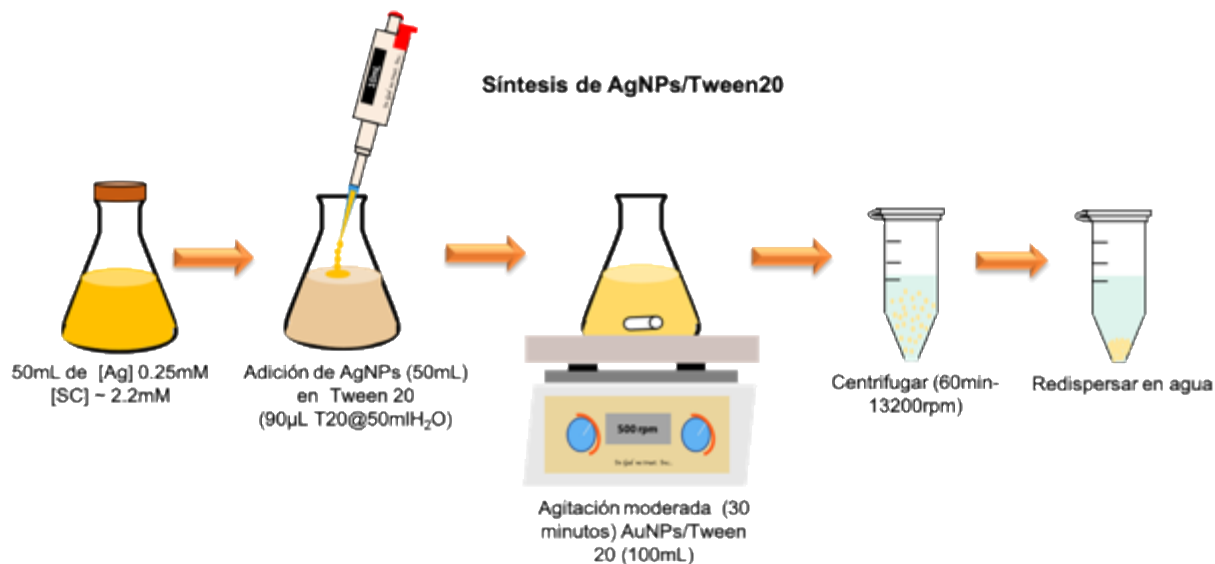
Este experimento se basó primeramente en verter 50mL nanopartículas de oro (a una concentración inicial de  $[\text{Au}^0] \sim 0.48 \text{ mM}$ , con citrato de sodio 2.2 mM), en 50 mL de solución de agua desionizada con 90 $\mu\text{L}$  de Tween20 (1.1g/mL) para lograr una concentración de 2 mg/mL en los 50mL de solución y se deja bajo agitación moderada durante 30 minutos con el objetivo de fisorber la molécula Tween20 sobre las AuNPs. Por último, la solución de AuNPs/Tween20 se puso bajo centrifugación por 20 minutos a una velocidad de 10000 rpm.



**Figura 13.** Funcionalización de AuNPs con surfactante Tween20.

### b) Tween20 sobre nanopartículas de plata.

La implementación experimental consistió en añadir 50 mL de nanopartículas de plata (a una concentración inicial de  $[Ag] \sim 0.25$  mM, manteniendo la concentración de citrato de sodio 2.2 mM), en 50 mL de agua desionizada con 90  $\mu$ L de Tween20 (1.1g/mL) para lograr una concentración de 2 mg/mL en los 50 mL de Tween20@agua desionizada y se dejaron bajo agitación moderada durante 30 minutos con el objetivo de fisorber la molécula Tween20 en las AgNPs. Al final la solución de AgNPs/Tween20 se colocaron bajo centrifugación por 60 minutos a una velocidad de 13200 rpm.

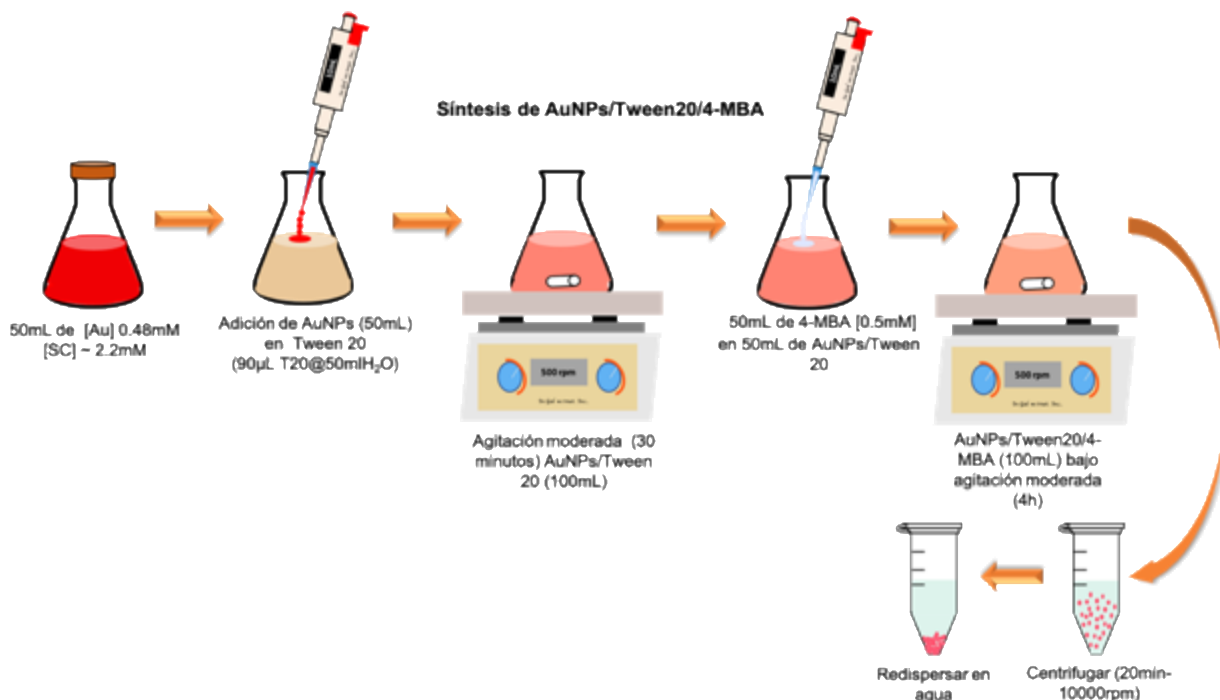


**Figura 14.** Funcionalización de en AgNPs con surfactante Tween20.

#### 4.2.2 Utilización del surfactante Tween20 como intermediario en la funcionalización con la molécula 4-MBA.

La implementación experimental consistió en mezclar 50 mL de la dispersión de nanopartículas de oro ( $[Au^0] \sim 0.48$  mM y citrato de sodio 2.2 mM) con 50 mL de solución Tween20 a 2 mg/mL y se dejaron bajo agitación moderada durante 30 minutos con el objetivo de fisorber la molécula Tween20 en las AuNPs. Posteriormente se preparó una solución madre de la molécula 4-MBA 10 mM disuelta en 5 mL de Etanol, de la cual se extrajeron 2.5 mL de la solución madre, vertiéndolas en 47.5 mL de agua desionizada para la obtención de una solución de 50 mL a 0.5 mM de 4-MBA, seguidamente se añade esta solución de 4-MBA (50 mL) en la dispersión de AuNPs/Tween20. Después se puso

la solución AuNPs/Tween20/4-MBA bajo agitación moderada durante 4h. Al final la solución de AuNPs/Tween20/4-MBA se puso bajo centrifugación por 20 minutos a una velocidad de 10000 rpm. Finalmente se desecha el sobrenadante y el precipitado es redispersado en 50 mL de agua desionizada con el objetivo de remover el exceso de los subproductos.

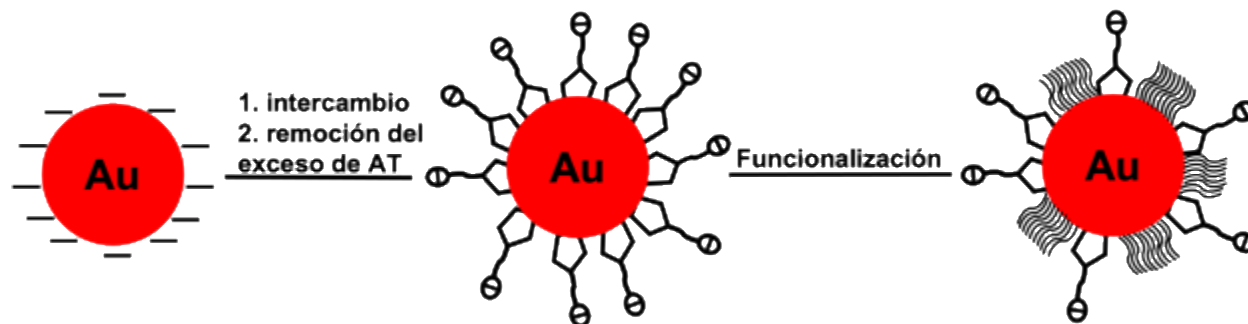


**Figura 15.** Ilustración de la metodología para la funcionalización con el de ligando de los tioles (4-MBA) sobre las AuNPs, por medio del surfactante Tween20 como intermediario estabilizador.

#### 4.2.3 Funcionalización directa con la molécula 4-MBA.

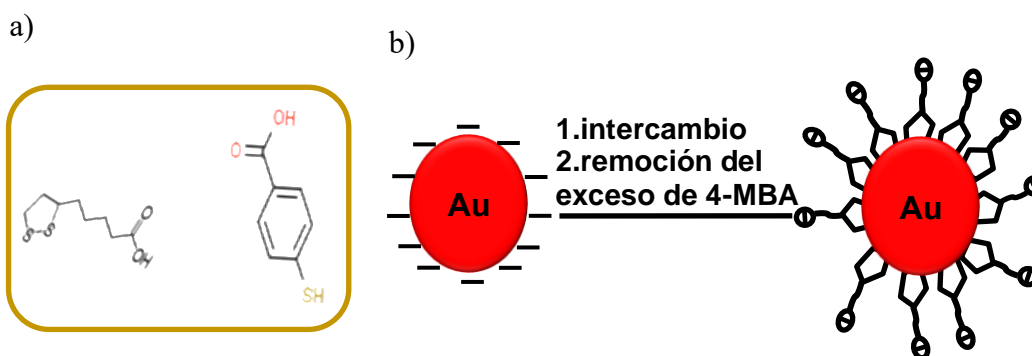
El procedimiento empleado en este proceso se basa en el trabajo de (Lin et al.,2004) donde se propone un método de dos pasos para funcionalizar las nanopartículas de oro. Este proceso consiste en desplazar las moléculas de citrato que se absorben en las nanopartículas de oro con las de la molécula de ácido tióctico (AT), la cual es intercambiada por grupos tiol que contienen la funcionalidad deseada durante el segundo paso como se ilustra en figura 16. La carga negativa del grupo carboxilato de la molécula ácido tióctico estabiliza las nanopartículas y el grupo disulfuro desarrolla dos enlaces sobre la superficie de la nanopartícula. La molécula de ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA), es un adsorbato bifuncional portador de grupo carboxilato, que se une a las

nanopartículas a través de su grupo mercapto (-SH), haciendo que el carboxilato esté disponible como ligando de coordinación, dando una buena estrategia para inmovilizar e identificar iones metálicos como el cadmio (Lee & Moskovits, 2011).



**Figura 16.** Ilustración de la funcionalización en dos pasos.(Lin et al., 2004)

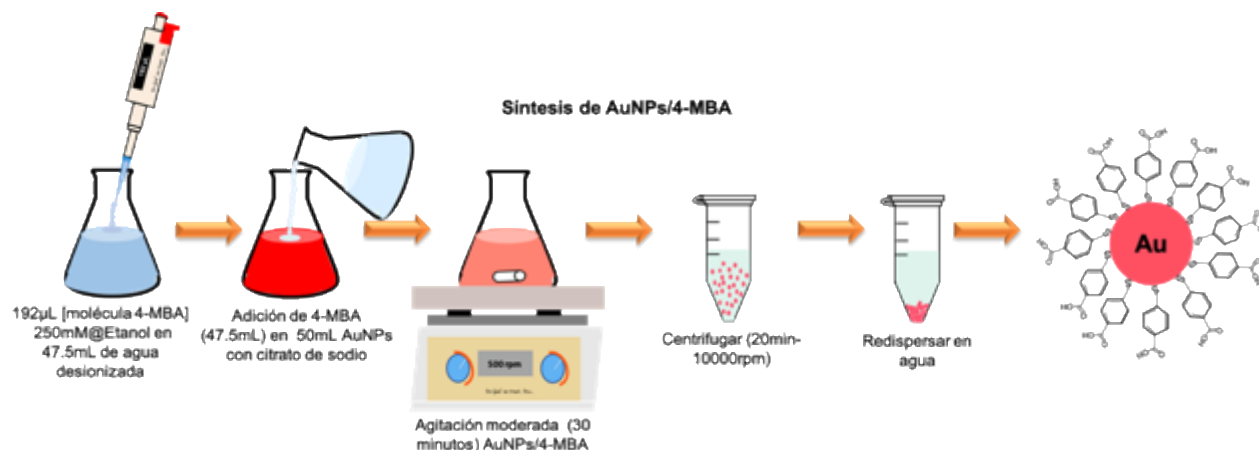
Esta metodología fue adaptada en el laboratorio con algunas modificaciones a la original de Lin et al. Estas modificaciones consistieron en intercambiar la molécula de ácido tióctico por la molécula 4-MBA, debido a que las dos moléculas tienen la semejanza en tener grupos carboxilato en un extremo y grupos tiol en la otra terminal, siendo a su vez moléculas relativamente cortas como se muestra en la figura 17(a). Resultando en un proceso de funcionalización directa en un sólo paso como se observa en la figura 17(b).



**Figura 17.** a) Moléculas de ácido tióctico y 4-MBA (semejanza en la estructura). b) Proceso de funcionalización directa en un solo paso con la molécula 4-MBA.

### a) Funcionalización directa con la molécula 4-MBA en nanopartículas de oro.

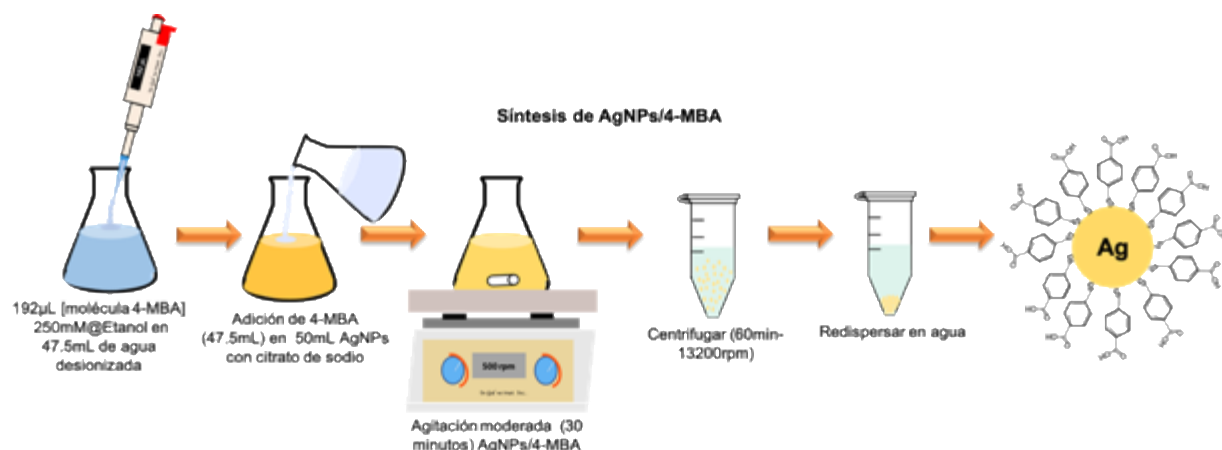
El procedimiento consistió en preparar una solución madre de la molécula 4-MBA 250 mM disuelta en 5 mL de etanol. Posteriormente se extrajeron 192  $\mu$ L de la solución madre de 4-MBA (250 mM), y se vertieron en 47.5 mL de agua desionizada, posteriormente se incorporaron en 48 mL de AuNPs (a una concentración de  $[\text{Au}^0] \sim 0.48$  mM y citrato de sodio 2.2 mM), para finalizar con una concentración de 1mM de la molécula 4-MBA. Seguidamente se colocaron bajo agitación durante 30 minutos. Luego la solución de AuNPs/4-MBA se traspaso a tubos eppendorf y se pusieron en centrifugación por un tiempo de 20 minutos y a una velocidad de 10000 rpm. Finalmente se redispersaron en agua desionizada.



**Figura 18.** Ilustración de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA.

### b) Funcionalización directa con la molécula 4-MBA en nanopartículas de plata.

El método empleado se partió del procedimiento descrito anteriormente. De la solución madre de la molécula 4-MBA 250 mM disuelta en 5 mL de etanol, se extrajeron 192  $\mu$ L. Después se vertieron en 47.5 mL de agua desionizada, y al final se añadieron en 48 mL de AgNPs (a una concentración de  $[\text{Ag}] \sim 0.25$  mM y de citrato de sodio 2.2 mM). Posteriormente se situaron bajo agitación durante 30 minutos. Finalmente la solución de AgNPs/4-MBA se transfirió a tubos eppendorf y se pusieron en centrifugación por un tiempo de 60 minutos y a una velocidad de 13200 rpm. Por último se redispersaron en agua desionizada, como se observa en la figura 19.

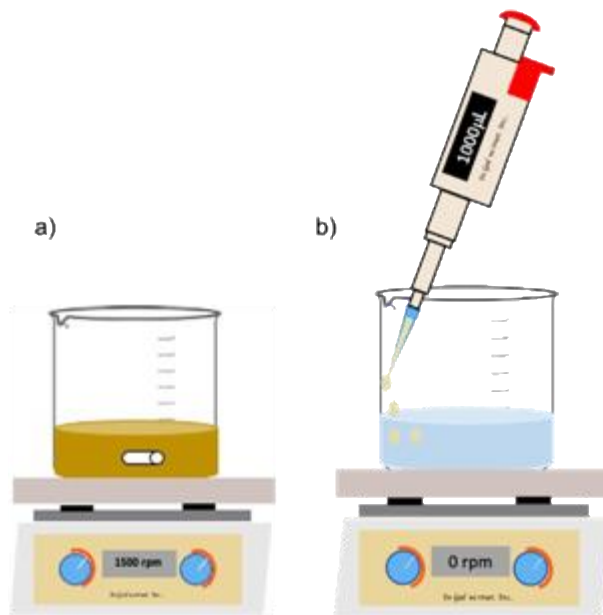


**Figura 19.** Ilustración de la funcionalización de las nanopartículas de plata con la molécula 4-MBA.

### 4.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con nanopartículas metálicas embebidas.

#### 4.3.1 Síntesis de hidrogeles blanco a base de alginato de sodio.

Para la síntesis de los hidrogeles de alginato se empleó el siguiente procedimiento. Se dispersaron 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de agua desionizada bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea. Seguidamente se añadió abruptamente 2 mL de cloruro de calcio (500 mM) a la solución de alginato en agua desionizada (sin agitación) con el fin de entrecruzar el alginato para la obtención del hidrogel.



**Figura 20.** a) Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de agua desionizada, bajo agitación. b) Adición de 2 mL de Cloruro de Calcio (500 mM), sin agitación.

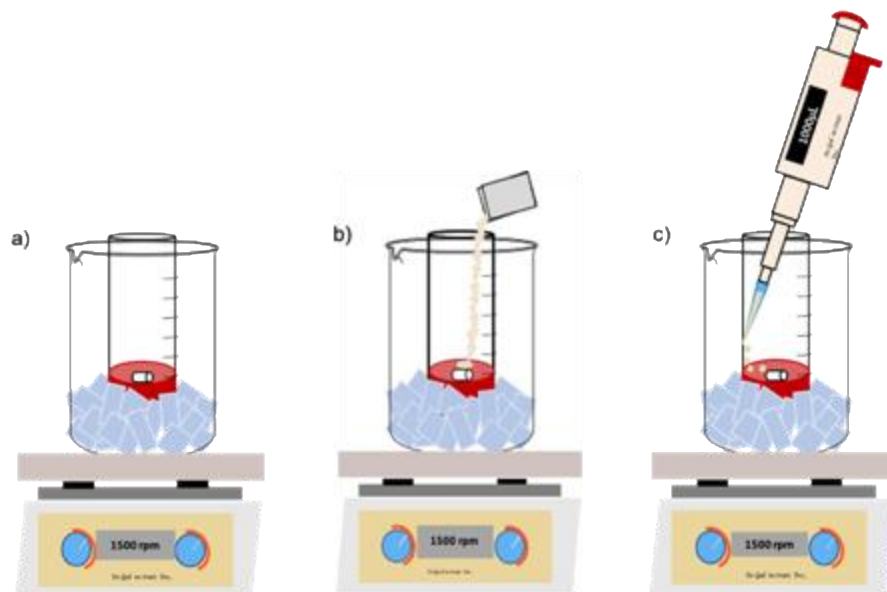
#### 4.3.2 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/4-MBA

- **Nanopartículas de oro.**

Para la síntesis de los hidrogeles de alginato de sodio con AuNPs/4-MBA embebidas, se usó el siguiente procedimiento.

En un baño de hielo se colocó un vial de cristal con 1 mL de AuNPs/4-MBA, posteriormente se añadieron 10mg de alginato de sodio bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea (AuNPs/4-MBA/Alginato de sodio). Después se añadió abruptamente 1mL de cloruro de calcio (100 mM) a la solución de alginato con AuNPs/4-MBA para la obtención del hidrogel como se observa en la figura 21.





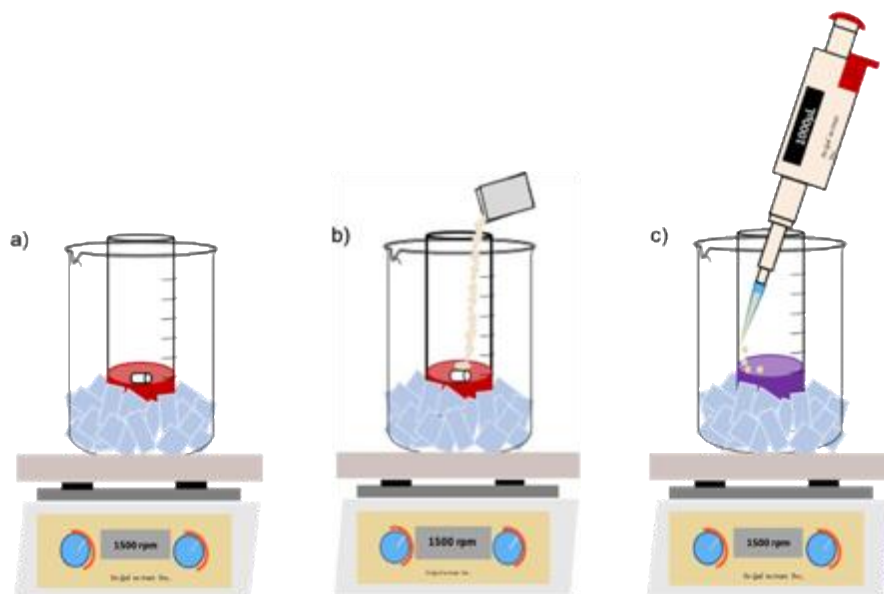
**Figura 21.** a) Baño maría de hielo con 1 mL AuNPs/4-MBA. b) Dispersión de 10 mg de alginato de sodio en 1 mL de AuNPs/4-MBA bajo agitación. c) Adición de 1 mL de cloruro de calcio (100 mM), sin agitación.

#### **4.3.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20/4-MBA.**

- **Nanopartículas de oro**

Para la síntesis de los hidrogeles de alginato se utilizó la siguiente metodología.

En un baño de hielo se colocó un vial de cristal con 2 mL de AuNPs/Tween20/4-MBA, posteriormente se añadieron 10 mg de alginato de sodio bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea (AuNPs/ Tween20/4-MBA/Alginato de sodio). Seguidamente se añadieron sobre las paredes del vial, 2 mL de Cloruro de Calcio (500 mM) a la solución de alginato con AuNPs/Tween20/4-MBA para la obtención del hidrogel.



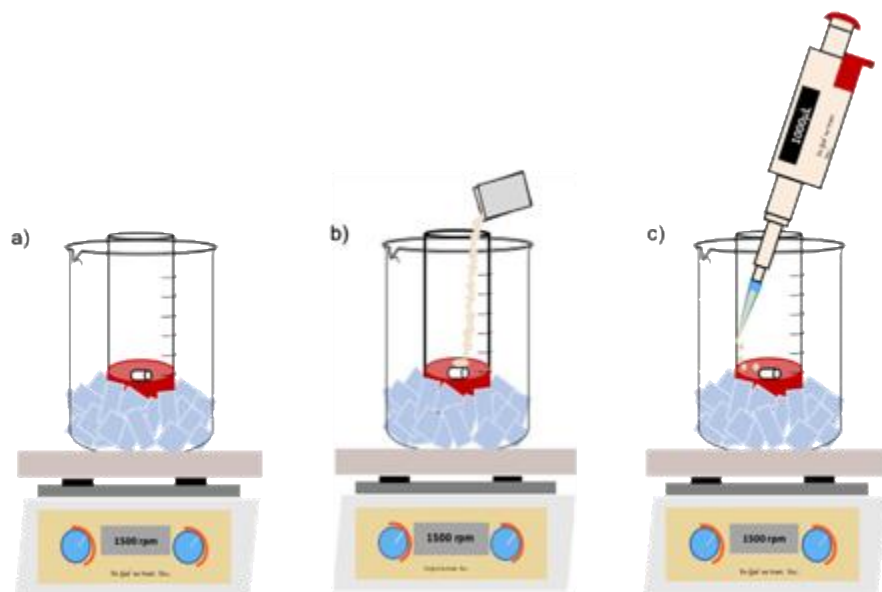
**Figura 22.** a) Baño maría de hielo con 2 mL AuNPs/Tween20/4-MBA. b) Dispersión de 10 mg de alginato de sodio en 2 mL de AuNPs/Tween20/4-MBA bajo agitación. c) Adición de 2 mL de cloruro de calcio (500 mM), sin agitación.

#### 4.3.4 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20

##### a) Nanopartículas de oro

Para la síntesis de los hidrogeles de alginato se utilizó la siguiente metodología.

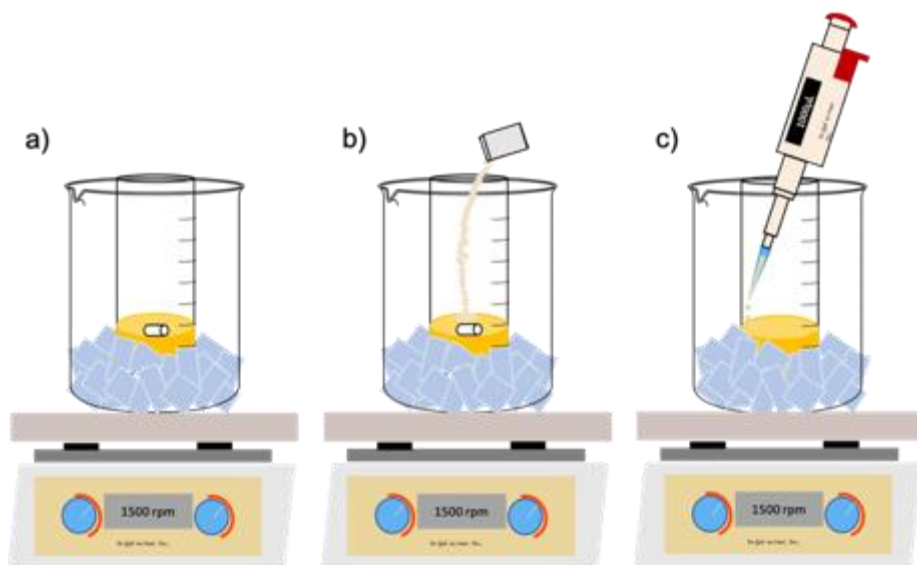
En un baño de hielo se colocó un vial de cristal con 2 mL de AuNPs/Tween20, posteriormente se añadieron 100 mg de alginato de sodio bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea (AuNPs/Tween20/Alginato de sodio). Seguidamente se vertieron sobre las paredes del vial, 2 mL de cloruro de calcio (100 mM) a la solución de alginato con AuNPs/Tween20 (sin agitación) para la obtención del hidrogel. Esta metodología se observa en la figura 23.



**Figura 23.** a) Baño maría de hielo con 2mL AuNPs/Tween20. b) Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de AuNPs/Tween20 bajo agitación. c) Adición de 2 mL de cloruro de calcio (100 mM), sin agitación.

### **b) Nanopartículas de plata**

Para la síntesis de los hidrogeles de alginato se utilizó la siguiente metodología. En un baño de hielo se colocó un vial de cristal con 2 mL de AgNPs/Tween20, posteriormente se añadieron 100 mg de alginato de sodio bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea (AgNPs/Tween20/Alginato de sodio). Seguidamente se vertieron sobre las paredes del vial, 2 mL de Cloruro de Calcio (100 mM) a la solución de alginato con AgNPs/Tween20 (sin agitación) para la obtención del hidrogel. Esta metodología se observa en la figura 24.

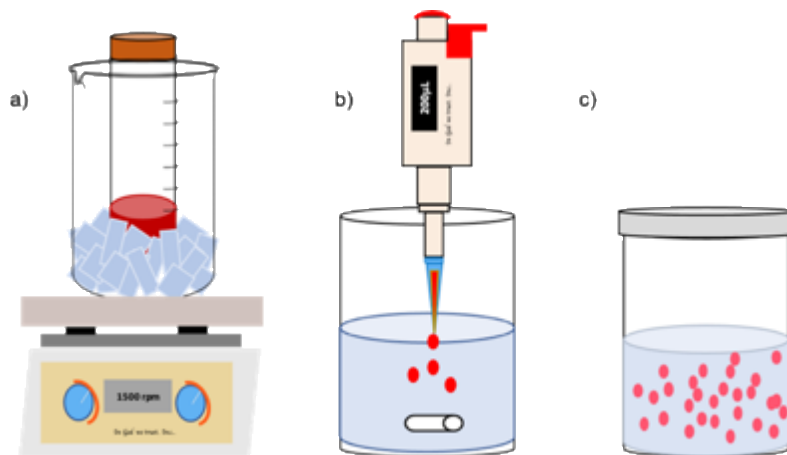


**Figura 24.** a) Baño maría de hielo con 2mL AgNPs/T20. b)Dispersión de 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de AgNPs/T20 bajo agitación. c) Adición de 2 mL de cloruro de calcio (100 mM), sin agitación.

#### 4.3.5 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20 con morfología de perlas.

- **Nanopartículas de oro en perlas**

En un baño de hielo se vertieron 2 mL de AuNPs/Tween20, posteriormente se añadieron 50mg de alginato de sodio bajo agitación constante (1500 rpm), obteniendo una mezcla homogénea (AuNPs/Tween20/Alginato de sodio). Seguidamente se tomaron 100  $\mu$ L en 100  $\mu$ L de la solución AuNPs/Tween20/Alginato de sodio (2 mL), para gotearla en 10 mL de Cloruro de Calcio (2M), bajo a agitación constante (330 rpm). Finalmente se obtuvieron hidrogeles de alginato con AuNPs/Tween20 con morfología de perlas. El procedimiento empleado se muestra en la figura 25.



**Figura 25.** a) Baño maría de hielo con alginato de sodio (50 mg) en 2mL AuNPs/Tween20. b) Goteo de 100  $\mu$ L en 100  $\mu$ L de alginato de sodio con AuNPs/Tween20 por 20 veces, en 10 mL de  $\text{CaCl}_2$  (2M). c) Perlas de AuNPs/Tween20/alginato de sodio.

#### 4.4 Obtención de Xerogeles.

Una vez obtenidos los hidrogeles blanco (sin nanopartículas) y los hidrogeles con las distintas nanopartículas metálicas inmersas, se procedió a secar dichos hidrogeles mediante evaporación lenta a temperatura ambiente para la obtención de sus respectivos xerogeles.

#### 4.5 Evaluación de curvas de absorción de agua por los xerogeles.

Se evaluó la cantidad de agua que puede ser absorbida por los distintos xerogeles. Esto se realizó introduciendo el xerogel en 10 mL de agua desionizada como prueba control, para subsecuentemente realizarlo con agua con contenido de cadmio.

Se estuvo monitoreando el peso de los hidrogeles sistemáticamente de manera diaria, extrayéndolo del vial con agua y secando delicadamente el exceso de agua en el hidrogel. Una vez registrado su peso, el hidrogel fue vuelto a introducirse en el vial con agua para continuar su proceso de hinchamiento. Los valores de hinchamiento se han calculado como la diferencia entre el peso del hidrogel hinchado y el hidrogel seco, normalizando por el peso del hidrogel seco. Como se observa en la ecuación 1.

$$\% \text{Hinchamiento} = \frac{W - W_0}{W_0} * 100$$

**Ecuación 1.** Porcentaje de hinchamiento del xerogel.

Donde W es el peso del hidrogel a diferentes tiempos (días) y  $W_0$  es el peso inicial del xerogel (hidrogel seco).

## **4.6 Caracterización de los materiales obtenidos.**

### **4.6.1 Espectroscopia UV-Visible.**

Las nanopartículas de plata y oro se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible, utilizando el espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis en un rango de 300-800 nm. El objetivo de caracterizar las nanopartículas por esta técnica es conocer la resonancia de plasmón superficie localizado (LSPR).

### **4.6.2 Microscopia Electrónica de Transmisión.**

Se concentraron las nanopartículas metálicas mediante centrifugación para lograr una alícuota (0.5-1 mL) a una concentración de ~1 mM de oro o plata, para ser montada sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono continuo para TEM con el fin de analizar la morfología y distribución de tamaño de las nanopartículas coloidales mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Con las imágenes, se analizaron al menos 100 nanopartículas, para poder determinar sus respectivos diámetros y posteriormente hacer un análisis estadístico de los diámetros para obtener la distribución de tamaños de la dispersión coloidal.

### **4.6.3 Espectroscopía FTIR.**

Para el análisis FTIR se utilizó un espectrómetro óptico bruker GMBH tensor 27.

La preparación fue cortando trozos pequeños de los xerogeles provenientes de la funcionalización de las muestras mediante el hinchamiento del hidrogel en una solución acuosa de 4-MBA. Los trozos de los xerogeles se molieron junto con el compuesto KBr, posteriormente se sometió a compresión para la obtención de un sustrato en forma de pastilla.

#### **4.6.4 Espectroscopia de rayos x por dispersión de energías (EDXS) en el microscopio electrónico de barrido (SEM).**

Para el análisis de EDXS se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB 4500 operado a 20 KV, equipado con un detector de EDXS. Las muestras fueron preparadas cortando un pequeño trozo de los xerogeles provenientes de la exposición a muestras acuosas con contenido de cadmio. El trozo de xerogel fue colocado sobre cinta de carbono-cobre y sometido a compresión en una prensa para obtener pastillas con alto grado de aplanamiento, bien adheridas al sustrato conductor.

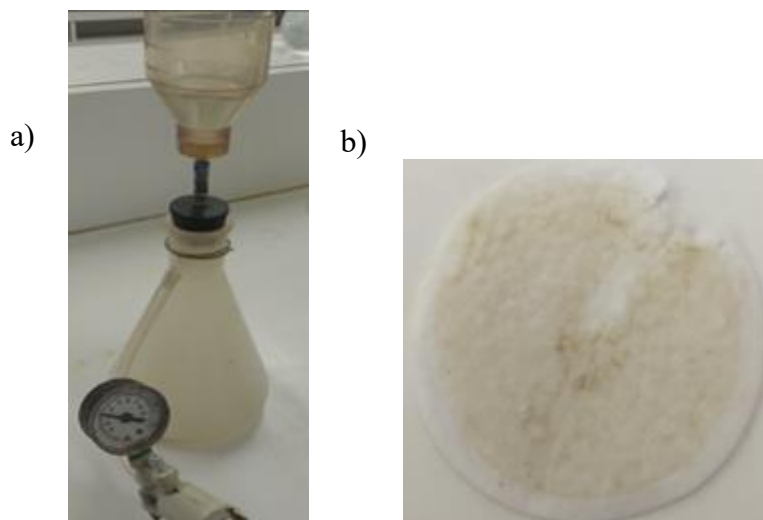
#### **4.6.5 Voltametría anódica de barrido.**

Este método se fundamenta en preconcentrar electroquímicamente al metal traza sobre un electrodo de trabajo (Mays & Hussam, 2009). Mientras acontece el depósito electroquímico de los diferentes metales de la muestra, ocurre una reducción por medio de la aplicación de diferentes voltajes, utilizando al mercurio como donador de electrones. Luego se procede a la oxidación invirtiendo la polaridad del voltaje aplicado y utilizando al mercurio como aceptor de electrones. Al final se registra un voltamperograma, donde el pico de la corriente generada es proporcional a la concentración del metal de la muestra en solución y la magnitud del potencial de oxidación la cual es la huella digital de cada metal (Canino & Segovia-Zavala, 2018).

#### **4.7 Proceso de filtración de agua costera.**

Se efectuó el proceso de filtración del agua de mar con el objetivo de remover sales y materia orgánica. Este proceso consistió en obtener 1 litro de agua de mar adquirida del océano.

Seguidamente se filtraron 150 mL de agua de mar utilizando un filtro de 45  $\mu$  GFF de fibra de vidrio, un matraz Erlenmeyer de plástico con capacidad de 1 litro y una bomba manual para vacío como se observa en la figura 26.



**Figura 26.** Materiales utilizados para el proceso de filtración de agua de mar. a) Material (matraz Erlenmeyer de plástico con capacidad de 1 litro y una bomba manual para vacío) montado para filtrar el agua de mar. b) Filtro de 45  $\mu$  GFF de fibra de vidrio, utilizado después de filtrar el agua de mar.

Posteriormente se analizó la muestra de agua de mar por el método de voltametría anódica de barrido, con la finalidad de analizar el contenido de metales en la muestra.

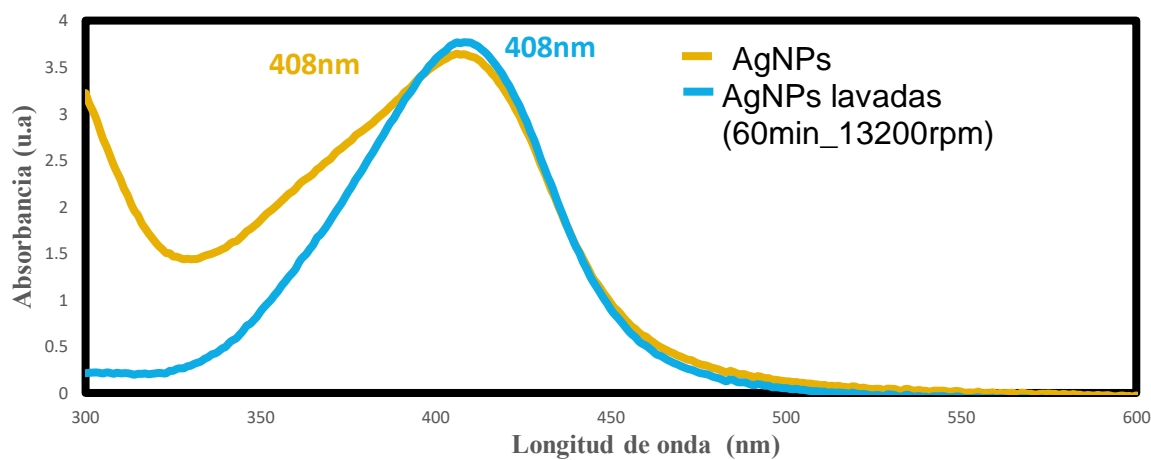


## Capítulo 5. Resultados y discusiones.

### 5.1 Síntesis de Nanopartículas metálicas.

#### 5.1.1 Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible. En la figura 27 se observa el espectro UV-Visible en color dorado de las nanopartículas de plata, dando como resultado la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) característico en 408 nm. Además se puede observar un hombro al lado izquierdo del espectro en dorado, esto se debe a la presencia de ácido tánico. En el espectro color azul se aprecian las nanopartículas de plata una vez lavadas con el proceso de centrifugación por 60 minutos y con una velocidad de 13200rpm.

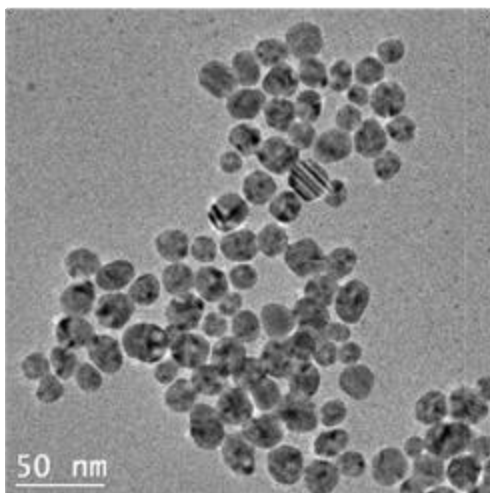


**Figura 27.** Espectro UV-Visible característico de las nanopartículas de plata (dorado) recién sintetizadas. Espectro UV-Visible de las AgNPs lavadas por centrifugación y redispersadas (azul).

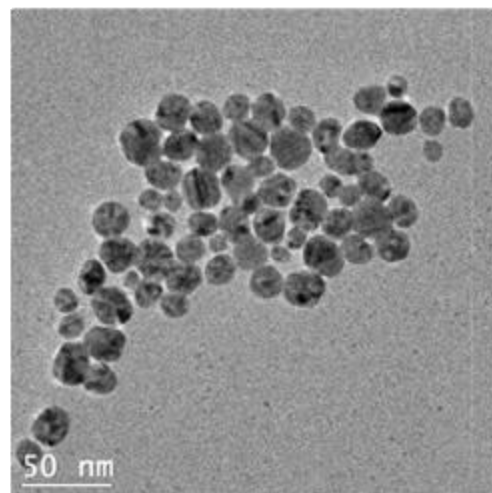
En la figura 28 a) y b) se muestra la morfología de las nanopartículas de plata obtenidas, dando como resultado una morfología esférica. Se puede observar la importancia de utilizar el citrato de sodio al sintetizar las AgNPs, debido a que ayudan a estabilizar las NPs, e impedir que las NPs se aglomeren. Los incisos c) y d) muestran los resultados de la medición de 100 nanopartículas mediante el análisis de las imágenes TEM,

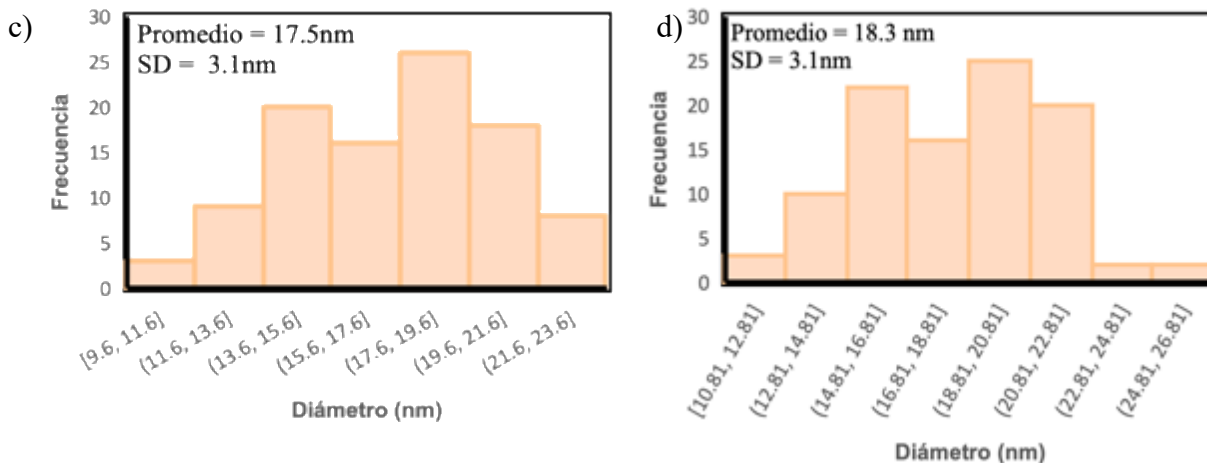
presentadas en los incisos a) y b). Este análisis de distribución de tamaños se desarrolló utilizando dos herramientas para medir el diámetro de las AgNPs. Una de las mediciones consistió en trazar una línea desde un extremo de la nanopartícula hacia el otro extremo, con el fin de obtener el diámetro promedio de las AgNPs. Como puede observarse en el histograma del inciso c), se muestra el diámetro promedio de las AgNPs de 17.5 nm con una desviación estándar de 3.1 nm. En el inciso d) el método utilizado para obtener el tamaño de las NPs fue utilizando el trazado de un círculo que cubriera cada nanopartícula, con lo cual se obtuvieron valores de área para cada círculo trazado, a partir de los cuales se pudo obtener el valor del diámetro correspondiente para las AgNPs, con el objetivo de corroborar la medición dada en el inciso c). En el inciso d) se puede observar una desviación estándar de 3.1 nm con un diámetro promedio de 18.3 nm. Se puede observar que los dos métodos de análisis utilizados para obtener el diámetro promedio de las AgNPs (incisos c) y d)), arrojan valores muy similares.

a)



b)

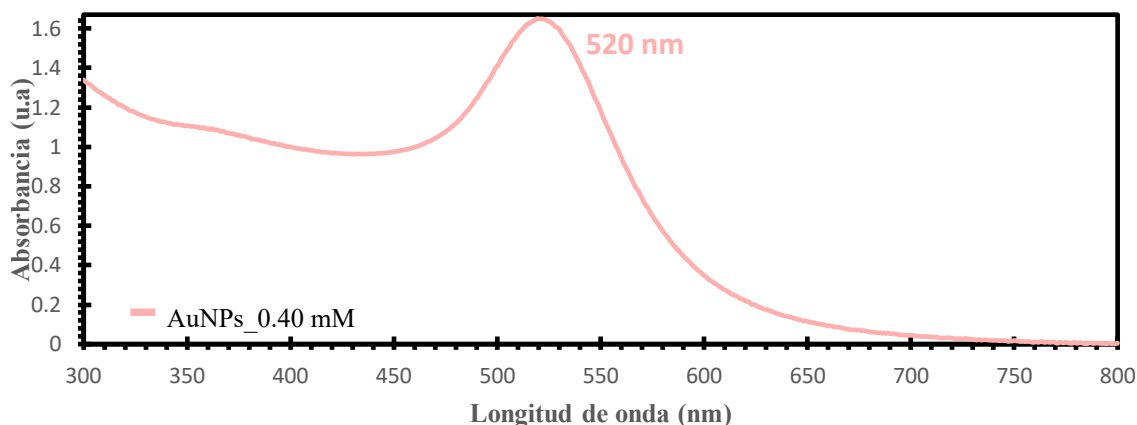




**Figura 28.** a) y b) Imágenes TEM de nanopartículas de plata. c) Histograma de distribución de diámetros de AgNPs, medido utilizando la longitud de una línea sobre el diámetro de cada NP. d) Histograma de distribución de diámetros de AgNPs, medido utilizando el área de un círculo que cubriera adecuadamente cada NP medida.

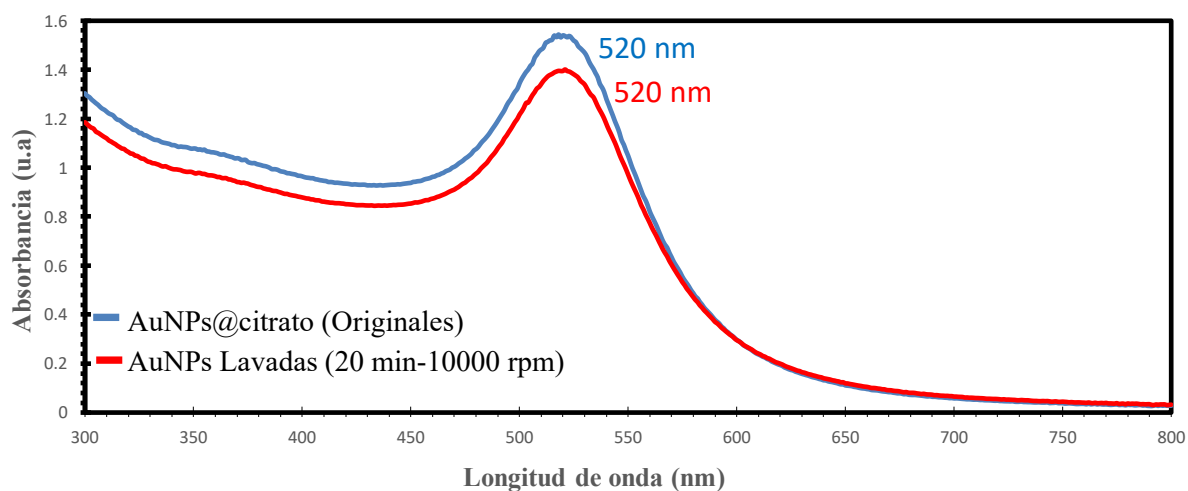
### 5.1.2 Nanopartículas de oro.

En la figura 29 se observa el espectro UV-Visible de las nanopartículas de oro sintetizadas, teniendo como resultado la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR) característico en 520 nm.



**Figura 29.** Espectro UV-Visible de nanopartículas de oro sintetizadas.

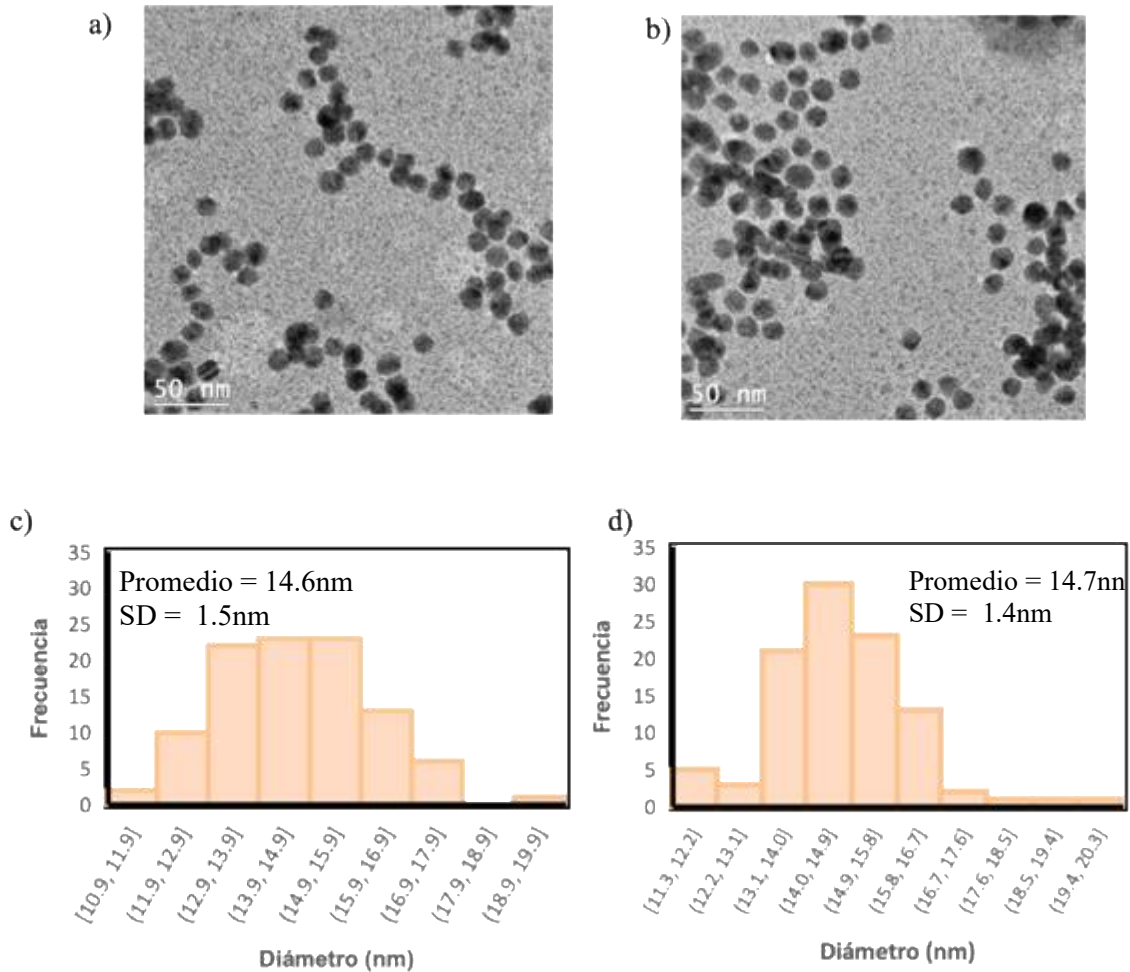
En la figura 30 se aprecian los espectros de las pruebas de centrifugado con las nanopartículas de oro. El espectro UV-Visible en color azul corresponde a las nanopartículas de oro antes de centrifugar (recién sintetizadas), el cual presenta su plasmón de superficie localizado característico en 520 nm. La condición óptima de centrifugado para las nanopartículas de oro resultó ser de 20 minutos a 10000 rpm, observándose en la comparación entre espectros que se conservan las propiedades ópticas de la muestra con una ligera pérdida en AuNPs después de proceso de lavado.



**Figura 30.** Espectros UV-Visible de las pruebas para la optimización de los parámetros de centrifugado de las nanopartículas de oro.

La figura 31 a) y b) muestra la morfología de las AuNPs obtenidas con una morfología esférica. Se puede ver la importancia de utilizar el citrato de sodio al sintetizar las AuNPs, debido a que ayudan a estabilizarse, y además impiden que las AuNPs se aglomeren. En los incisos c) y d) se muestran los resultados de la medición de 100 nanopartículas mediante el análisis de las imágenes TEM, presentadas en los incisos a) y b). Este análisis de distribución de tamaños se desarrolló utilizando dos herramientas para medir el diámetro de las AuNPs. Una de las mediciones consistió en trazar una línea desde un extremo de la nanopartícula hacia el otro extremo, con el fin de obtener el tamaño promedio de las AuNPs. Como puede observarse en el histograma del inciso c), muestra como resultado el diámetro promedio de las AuNPs de 14.6 nm con una desviación

estándar de 1.5 nm. En el inciso d) se utilizó el trazado de un círculo a partir de cuya área pudo obtenerse el valor del diámetro de cada AuNPs. En el inciso d) se puede observar una desviación estándar de 1.4 nm con un diámetro promedio de 14.7 nm.



**Figura 31.** a) y b) Imágenes TEM de nanopartículas de oro. c) Histograma de distribución de tamaño de AuNPs, medido utilizando la longitud de una línea sobre el diámetro de cada NP. d) Histograma de distribución de tamaño de AuNPs, medido utilizando el área de un círculo que cubriera adecuadamente cada NP medida.

## **5.2 Funcionalización de las nanopartículas metálicas.**

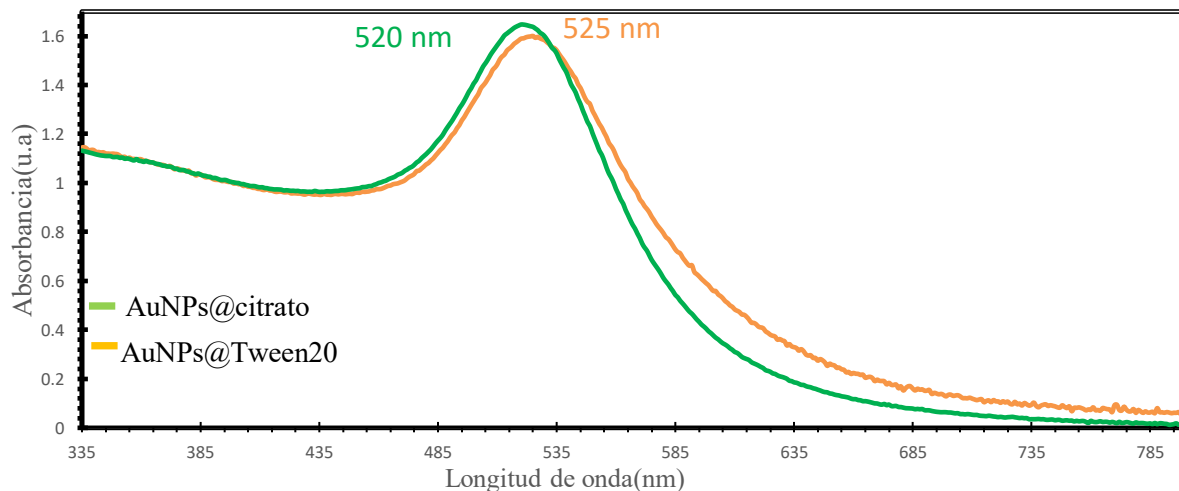
La funcionalización de las NPs se debe a dos razones principales: 1) contar con la presencia de una molécula tipo ligando como la molécula 4-MBA, que permita atrapar iones cadmio y que modifique sus modos vibracionales ante la presencia del cadmio para la potencial detección de la presencia de dichos iones mediante técnicas alternativas como la espectroscopia SERS; y 2) reforzar la estabilidad coloidal de las NPs con surfactantes como el Tween20 para lograr funcionalizar las NPs con la molécula 4-MBA evitando su agregación irreversible.

La principal forma de monitorear la funcionalización de las NPs en esta etapa del trabajo, estuvo basada en los espectros de absorbancia UV-Visible, debido al cambio en las propiedades ópticas de las NPs (corrimiento del pico del LSPR) esperado ante la presencia de una capa dieléctrica alrededor de las NPs plasmónicas modificando el índice de refracción del medio.

### **5.2.1 Funcionalización con el surfactante Tween20.**

#### **a) Nanopartículas de oro.**

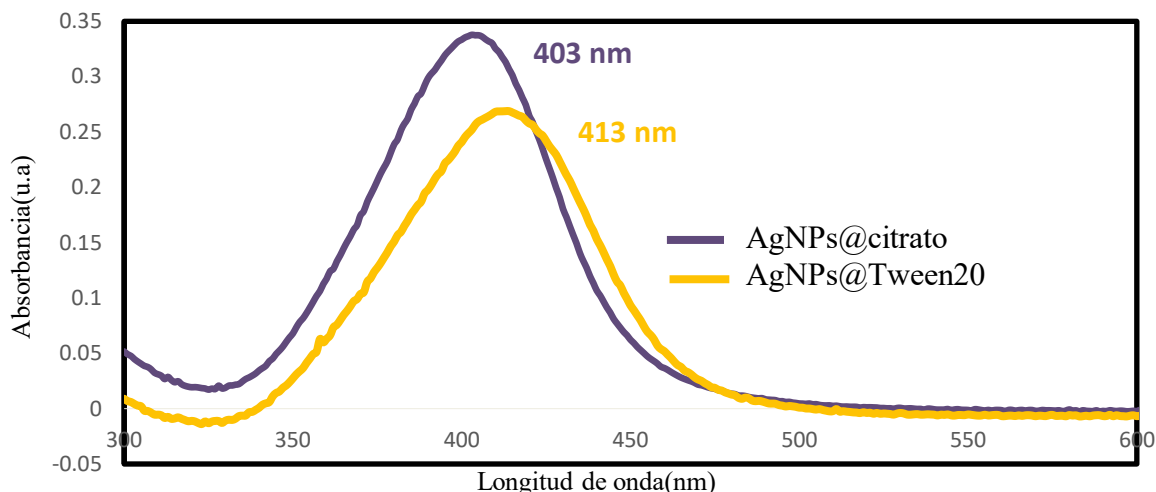
En la figura 32 se presentan los espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de oro con las moléculas Tween20 habiendo partido de la dispersión de AuNPs diluidas a una concentración de  $[Au^0] \sim 0.1$  mM. Primeramente, se aprecia en el espectro UV-Visible en verde las nanopartículas de oro recién sintetizadas como referencia, con su plasmón de superficie característico a 520 nm. En el espectro UV-Visible en color naranja se muestra el resultado de la formación de una capa fisisorbida de Tween20 sobre la superficie de las nanopartículas de oro, dando como consecuencia un corrimiento en el plasmón de superficie (525 nm) de 5 nm. Aslan et al, 2002 describen la causa de este corrimiento como la formación de una capa dieléctrica alrededor de las nanopartículas.



**Figura 32.** Espectros UV-Visible de las nanopartículas de oro y funcionalizadas con la molécula Tween20.

### **b) Nanopartículas de plata.**

En la figura 33 se presentan los espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de plata con la molécula Tween20. Primeramente, se aprecia en el espectro UV-Visible en morado las nanopartículas de plata recién sintetizadas como referencia, con su plasmón de superficie característico a 403 nm. En el espectro UV-Visible en color amarillo se muestra el resultado de la formación de una capa fisisorbida de Tween20 sobre la superficie de las nanopartículas de plata, dando como consecuencia un corrimiento en el plasmón de superficie (413 nm) de 10 nm. Aslan et al, 2002 describen la causa de este corrimiento como la formación de una capa dieléctrica alrededor de las nanopartículas.

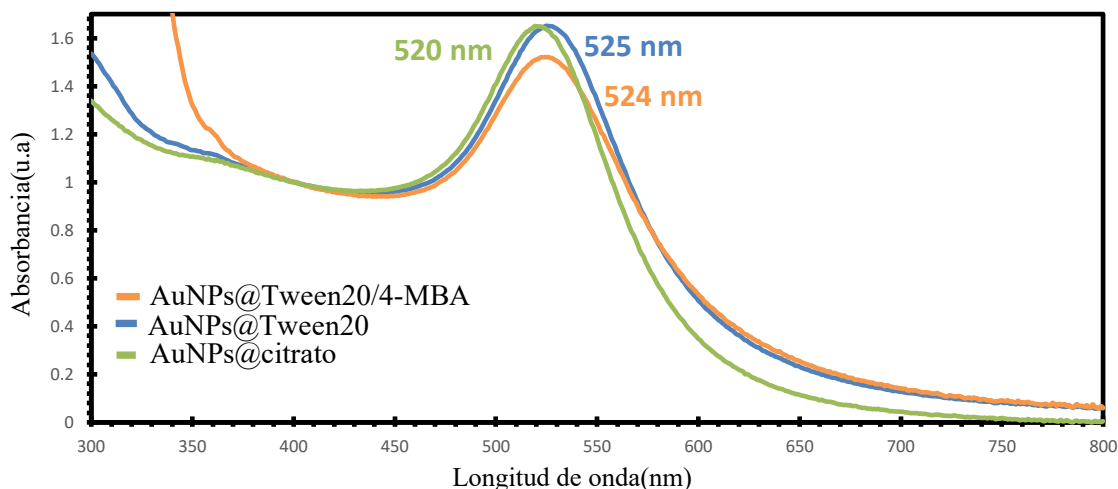


**Figura 33.** Espectros UV-Visible de las nanopartículas de plata funcionalizadas con la molécula Tween20.

### 5.2.2 Utilización del surfactante Tween20 como intermediario en la funcionalización con la molécula 4-MBA.

En la figura 34 se presentan los espectros UV-Visible, partiendo de las AuNPs lavadas y estabilizadas en citrato de sodio (AuNPs@citrato). Primeramente, se aprecia en el espectro UV-Visible en verde las nanopartículas de oro antes de funcionalizarlas (como referencia), con su plasmón de superficie localizado característico en 520 nm. En el espectro UV-Visible en color azul se muestra el resultado de la formación de una capa fisorbida de Tween20 sobre la superficie de las nanopartículas de oro, mostrando un corrimiento en el plasmón de superficie (525 nm) de 5nm debido a la formación de una capa dieléctrica alrededor de las nanopartículas. En el espectro en color amarillo se observa el espectro UV-Visible de las nanopartículas de oro en presencia de Tween20 y una capa quimisorbida de la molécula 4-MBA, dando un plasmón de superficie a 524 nm de longitud de onda. Observándose que las propiedades de las AuNPs se mantienen evitándose su agregación irreversible.



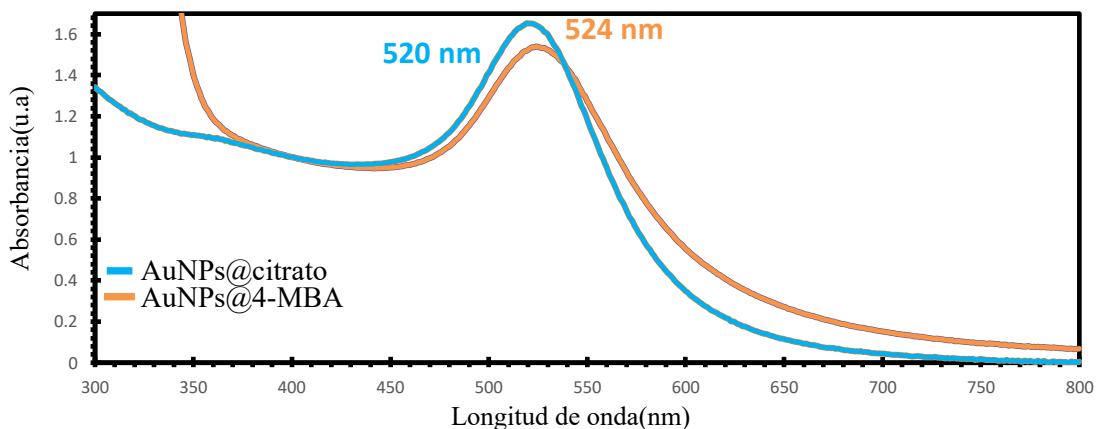


**Figura 34.** Espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA utilizando Tween20 como intermediario.

### 5.2.3 Funcionalización directa con la molécula 4-MBA.

#### a) Nanopartículas de oro.

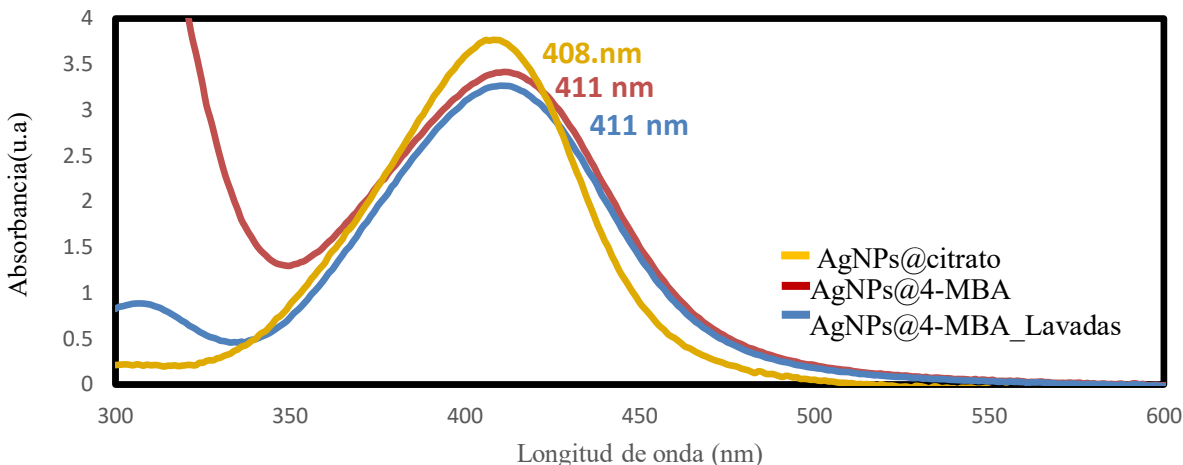
En la figura 35 se presentan los espectros UV-Visible de la funcionalización directa de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA. Primeramente se aprecia en el espectro UV-Visible en azul las nanopartículas de oro antes de funcionalizarlas (como referencia), con su plasmón de superficie localizado característico en 520 nm de longitud de onda. En el espectro UV-Visible en color naranja se muestra el resultado de la formación de una capa quimisorbida de la molécula 4-MBA sobre la superficie de las nanopartículas de oro, las cuales presentaron un plasmón de superficie a 524 nm de longitud de onda y un corrimiento debido a la formación de una capa dieléctrica.



**Figura 35.** Espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de oro con la molécula 4-MBA de manera directa.

### **b) Nanopartículas de plata.**

En la figura 36 se presenta los espectros UV-Visible de la funcionalización directa de las nanopartículas de plata con la molécula 4-MBA. Primeramente se aprecia en el espectro UV-Visible en dorado las nanopartículas de plata antes de funcionalizarlas (como referencia), con su plasmón de superficie localizado característico en 408 nm de longitud de onda. En el espectro UV-Visible en color marrón se muestra el resultado de la formación de una capa quimisorbida de la molécula 4-MBA sobre la superficie de las nanopartículas de plata, las cuales presentaron un plasmón de superficie a 411 nm de longitud de onda y un corrimiento debido a la formación de una capa dieléctrica descrita. En el espectro en color azul se observa el resultado de las nanopartículas de plata en presencia de la molécula 4-MBA después de ser centrifugadas (60 minutos-13200 rpm) para su lavado y remoción del exceso de moléculas remanentes. La presencia de la molécula 4-MBA en las nanopartículas de plata se confirma debido a la estabilidad del coloide después del lavado, al haberse removido y disminuido la concentración de citrato de sodio, manteniéndose la estabilidad del coloide gracias a la carga superficial en las nanopartículas otorgada por la presencia de las moléculas de 4-MBA.



**Figura 36.** Espectros UV-Visible de la funcionalización de las nanopartículas de plata con la molécula 4-MBA de manera directa.

### 5.3 Obtención de hidrogeles.

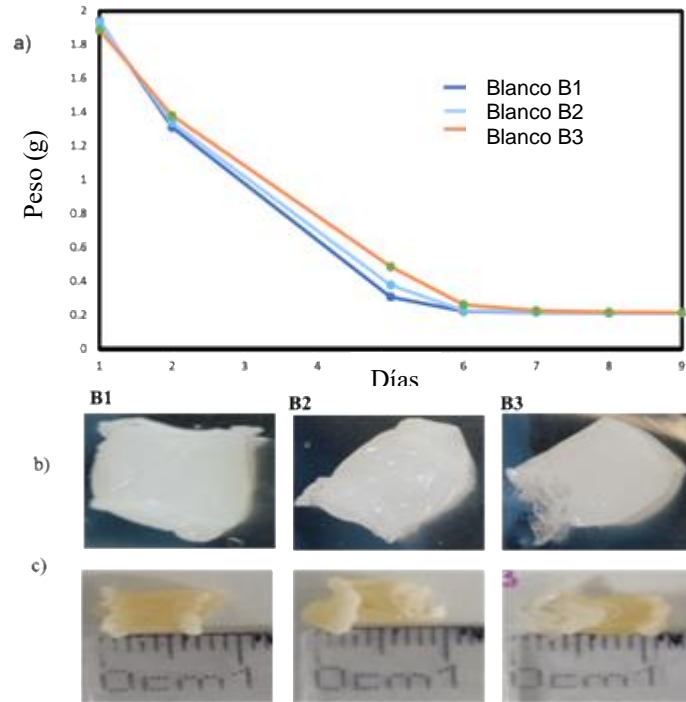
Para la obtención de los hidrogeles, se comenzó optimizando la metodología de síntesis y propiedades de hinchamiento de dichos hidrogeles con muestras a base de puro alginato de sodio sin nanopartículas plasmónicas.

#### 5.3.1 Síntesis de hidrogeles blanco a base de alginato de sodio.

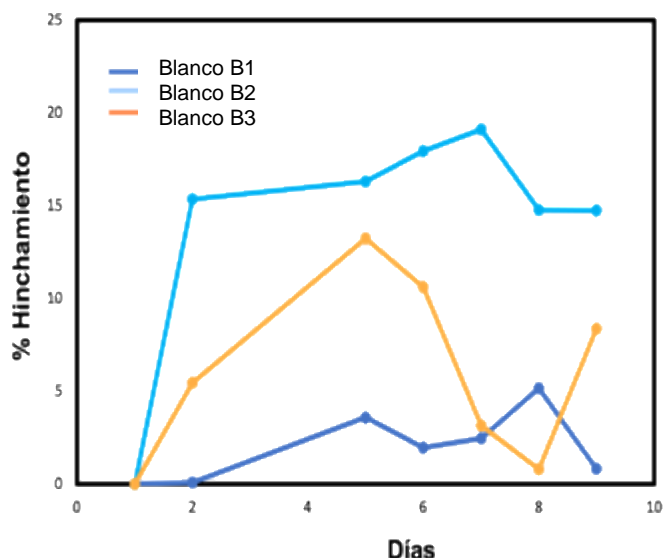
Se realizó primeramente una prueba para ver el comportamiento del hidrogel, es decir, para saber el tiempo de secado de los hidrogeles y la capacidad de hinchamiento al momento de ponerlos en contacto con el agua.

En la figura 37 se observa los hidrogeles blanco recién sintetizados por triplicado. Estos hidrogeles se obtuvieron dispersando 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de agua desionizada bajo agitación constante (1500 rpm) y añadiendo abruptamente 2 mL de cloruro de calcio (500 mM) a la solución de alginato en agua. Estos hidrogeles se dejaron reposando en cloruro de calcio (500 mM) por un día, para examinar subsecuentemente sus propiedades de hinchamiento. Para ello fue necesario primeramente el secado de los mismos. En la figura 37c se observan los hidrogeles por triplicado secos, los cuales se dejaron por 9 días, para la obtención de los xerogeles.

En la figura 37a se presenta el gráfico del secado de los hidrogeles blanco. Se observa una disminución del peso de los hidrogeles por triplicado hasta el día 7. Del día 7 al 9 se ve que el peso del xerogel convergió a un valor constante.



**Figura 37.** a) Gráfico del secado de los hidrogeles en blanco. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de Agua desionizada/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (500 mM), de izquierda a derecha (B1,B2,B3). c) Día 9, hidrogeles secos de Agua desionizada/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (500 mM), de izquierda a derecha (B1,B2,B3).

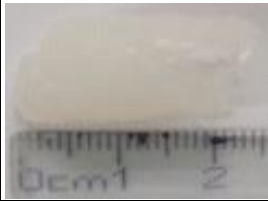









**Figura 38.** Curvas de hinchamiento de los hidrogeles blanco (B1,B2,B3) sintetizados con Agua desionizada / alginato (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (500 mM), hinchados en 10 mL de agua desionizada.

En la figura 38 se muestra el comportamiento del hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada. Los xerogeles fueron puestos en hinchamiento en agua desionizada por 9 días. Se puede ver que al momento de hincharse, tuvieron porcentajes máximos de hinchamiento entre 16% del blanco B2 y un 11% para el blanco B3, correspondiendo a bajas capacidades de absorción de agua; posiblemente debido a una considerable rigidez de la matriz de alginato causada por un excesivo entrecruzamiento por la alta concentración cloruro de calcio. Debe mencionarse que la cantidad y tipo de entrecruzante afecta de manera crítica las propiedades de hinchamiento de un hidrogel, puesto que la presencia de los entrecruzantes da lugar a una fuerza elástica que se opone al hinchamiento, para llegar al equilibrio cuando las fuerzas elástica y osmótica se encuentran balanceadas en donde no habrá más hinchamiento. Debido a ello se hicieron pruebas variando la concentración del agente entrecruzante ( $\text{CaCl}_2$ ) y el tiempo de entrecruzamiento, buscando aumentar la flexibilidad de la matriz de alginato que le permitiera al hidrogel poder absorber una mayor cantidad de agua. Estas pruebas consistieron en sintetizar nuevos hidrogeles blanco (Agua desionizada/alginato (2mL@100mg)) cambiando las concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  (500 mM y 100 mM) y el tiempo de entrecruzamiento (2h, 1 día y 2 días).

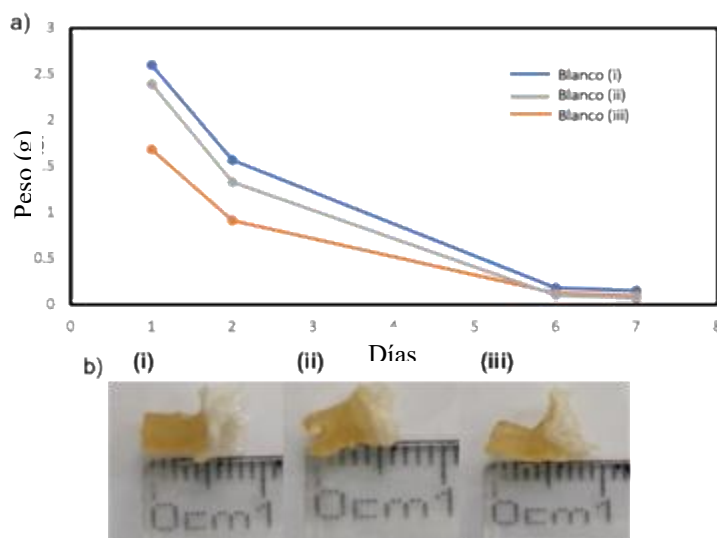
En la tabla 2 se muestra un resumen de los resultados obtenidos. Se aprecia que dependiendo de la concentración y del tiempo de entrecruzamiento, cambia el porcentaje de hinchamiento del hidrogel, es decir, la capacidad de absorber agua. Los hidrogeles H1 y H2.2 fueron los que tuvieron un mejor comportamiento, debido al tiempo en que se dejaron entrecruzar en cloruro de calcio (100 mM) durante 1 y 2 días respectivamente.

**Tabla 2.** Tabla de comparación de pruebas de hidrogeles blanco, cambiando la concentración de cloruro de calcio y el tiempo de entrecruzamiento.

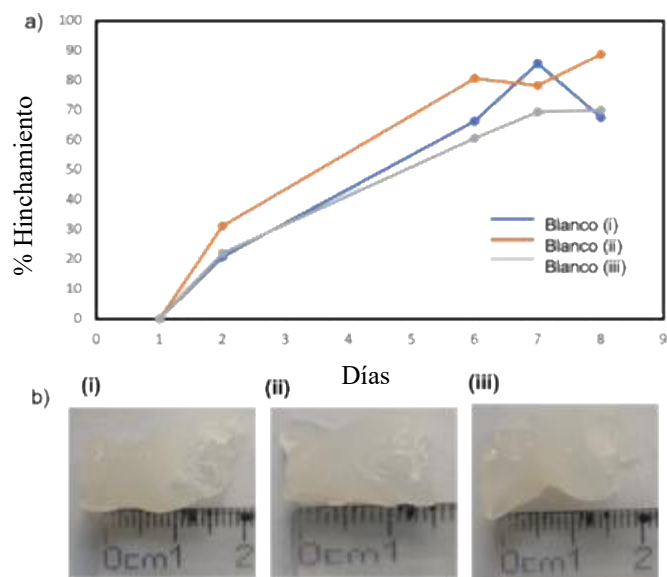
Hidrogel	Concentración de CaCl <sub>2</sub>	Tiempo de entrecruzamiento	% de hinchamiento	Punto máximo de hinchamiento
A1 	500 mM	2 horas	 15%	Día 7
	100 mM	2 horas	 4%	Día 8
H1 	100 mM	1 día	 72%	Día 8
H2.2 	100 mM	2 días	 85%	Día 8

Es importante mencionar que los grupos funcionales de las cadenas de polímero, junto con la cantidad y tipo de entrecruzante afectan de manera importante las propiedades de hinchamiento del hidrogel. Por un lado, la red de polímero absorberá agua debido a la presión osmótica generada para diluir las cadenas de polímero, mientras que la fuerza elástica producto de la presencia de los entrecruzantes en la red de cadenas de polímero del hidrogel se opondrá al hinchamiento hasta llegar a un punto de equilibrio (Singh et al., 2017).

Con esto se obtuvieron como parámetros óptimos 100 mM de  $\text{CaCl}_2$  con 2 días de reposo en dicho agente entrecruzante. Con la finalidad de probar el rendimiento de dichos parámetros óptimos, se procedió a sintetizar por triplicado hidrogel blanco bajo estas condiciones y evaluar sus curvas de secado para la obtención de xerogeles (Figura 39), así como el hinchamiento de los xerogeles blanco (Figura 40).



**Figura 39.** a) Curvas de secado de hidrogel blanco. b) hidrogel secos (xerogeles) al día 7.



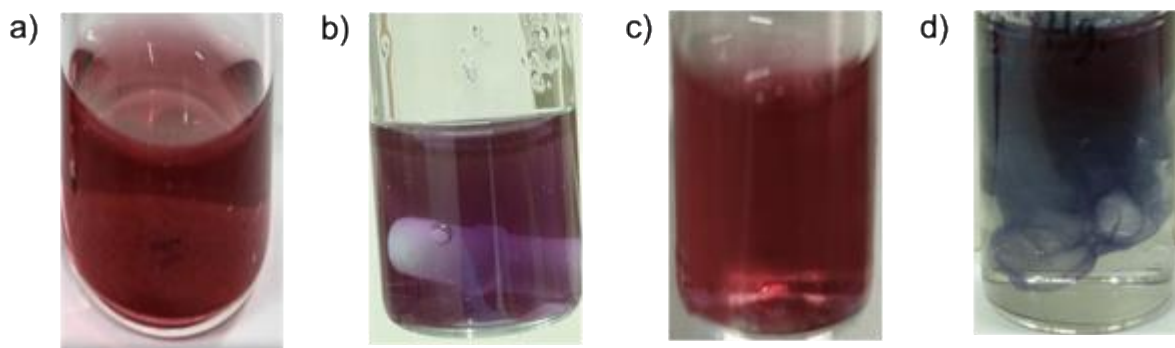
**Figura 40.** a) Curvas de hinchamiento hidrogel blanco. b) Hidrogel hinchados al día 8.

### 5.3.2 Síntesis de hidrogel a base de alginato de sodio con nanopartículas metálicas embebidas.

Para lograr embeber NPs plasmónicas en los hidrogel a base de alginato de sodio, se comenzó realizando pruebas con AuNPs. Para ello, se inició utilizando las NPs funcionalizadas con la molécula de 4-MBA (sin Tween20). La figura 41a muestra la apariencia inicial de la dispersión con el coloide de NPs estable mostrando una coloración rojo-vino. Al momento de añadir 100 mg de alginato de sodio en 2mL de AuNPs/4-MBA, la coloración de la dispersión cambió a una color violeta, debido a agregación de las nanopartículas, como se puede ver en la figura 41b. Seguidamente se hicieron pruebas para ver cuánta cantidad de alginato de sodio soportaban las AuNPs/4-MBA. Las nanopartículas de oro con 4-MBA, soportaron 20mg de alginato de sodio en 2mL de NPs como se muestra en la figura 41c. Posteriormente se añadieron 2mL de cloruro de calcio (500 mM) como agente entrecruzante, pero al mezclarse con las AuNPs@4-MBA(2 mL)/alginato de sodio (20 mg), la agregación de las nanopartículas fue inmediata como se observa con el cambio de coloración en el inciso d) de la figura 41.



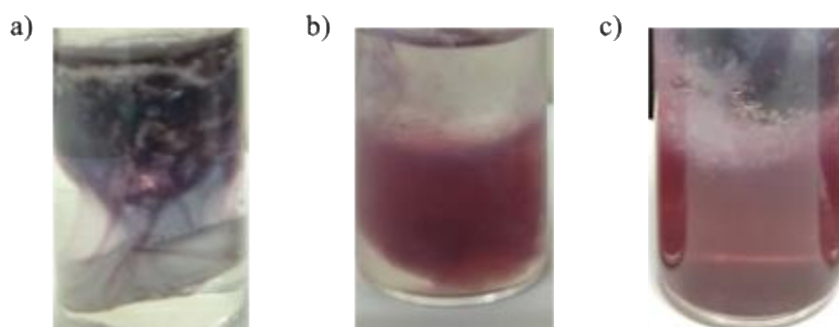
El calcio que tiene cationes divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ), se utiliza como agente entrecruzante para enlazarse al alginato de sodio con carga aniónica, para gelificar y entrecruzar el alginato. Sin embargo las AuNPs al estar funcionalizadas con la molécula 4-MBA, esta molécula tiene carga aniónica por el grupo funcional carboxilo ( $-\text{COOH}$ ), el cual tiene una fuerte afinidad con el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y forma puentes carboxilato- $\text{Ca}^{2+}$ -carboxilato. Las nanopartículas funcionalizadas se aglomeran en presencia del calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), debido a que el calcio en vez de enlazarse al alginato de sodio puede estar enlazándose a la molécula 4-MBA, ocasionado la agregación de las nanopartículas .



**Figura 41.** a) AuNPs@4-MBA. b) AuNPs@4-MBA aglomeradas al añadir 100 mg alginato de sodio. c) AuNPs@4-MBA con 20 mg alginato de sodio. d) AuNPs@4-MBA(2 mL)/alginato de sodio (20 mg) aglomeradas al añadir 2mL de cloruro de calcio (500 mM).

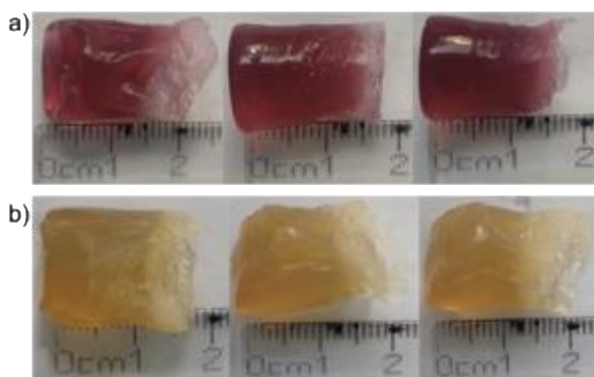
Una alternativa para evitar la agregación de las AuNPs fue funcionalizarlas con 4-MBA junto con Tween20 como intermediario, buscando que la presencia del surfactante les diera mayor estabilidad, para sintetizar el hidrogel. Sin embargo, la agregación de las AuNPs volvió a suceder como se muestra en la figura 42 a . Buscando una solución al problema de la agregación de las nanopartículas, se decidió usar nanopartículas de oro solamente con Tween20 (ausencia de 4-MBA) para sintetizar el hidrogel. La síntesis del hidrogel consistió en verter 100 mg de alginato de sodio en 2 mL de AuNPs/T20 con cloruro de calcio 500 mM, en un baño maría de hielo. El resultado de esta síntesis se observa en la figura 42 b. Se puede apreciar la coloración rojo vino, manteniendo el color original característico de las AuNPs. No obstante se hizo una última prueba usando el mismo procedimiento del inciso b), pero cambiando la concentración del cloruro de calcio de 500 mM a 100 mM (para utilizar los parámetros de entrecruzamiento previamente

obtenidos con el hidrogel blanco), obteniéndose nuevamente resultados favorables (figura 42 c)).



**Figura 42.** a) Hidrogel de AuNPs/T20/4-MBA (1mL) /alginato de sodio (10 mg/ CaCl<sub>2</sub> (500mM@1mL) con nanopartículas de oro aglomeradas. b) Hidrogel AuNPs/T20 (1mL) /alginato de sodio (10mg/ CaCl<sub>2</sub> (500 mM@1mL)). c) Hidrogel AuNPs/T20 (2mL) /alginato de sodio (100mg/ CaCl<sub>2</sub> (100 mM@1mL)).

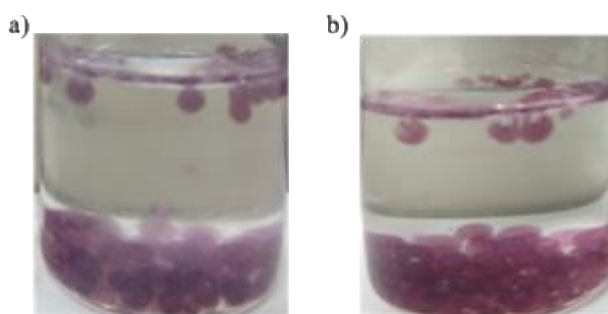
Debido a lo anterior, el método empleado para la obtención de los hidrogeles con NPs plasmónicas embebidas fue utilizando NPs funcionalizadas con Tween20 (en ausencia de 4-MBA): 2 mL de AuNPs/T20 alginato de sodio (100 mg) y 2 mL de cloruro de calcio 100 mM. Se procedió entonces a sintetizar hidrogeles con AuNPs/T20 y AgNPs/T20 por triplicado, como se ilustra en figura 43.



**Figura 43.** a) Hidrogeles por triplicado con 2mL AuNPs/T20 alginato de sodio (100mg) y 2mL de cloruro de calcio 100 mM. b) Hidrogeles por triplicado con 2mL AgNPs/T20 alginato de sodio (100 mg) y 2 mL de cloruro de calcio 100 mM.

### 5.3.3 Síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con AuNPs con morfología de perlas.

En la figura 44 se aprecian los resultados de la síntesis de hidrogeles a base de alginato de sodio con AuNPs/Tween20 con morfología de perlas. Estas perlas se elaboraron con 100mg de alginato de sodio vertidos en 2 mL de AuNPs/T20, añadidos en una solución de  $\text{CaCl}_2$  (2M), como se muestra en el inciso a). En el inciso b) se presenta las perlas con 50mg de alginato de sodio vertidos en 2 mL de AuNPs/T20, añadidos en una solución de  $\text{CaCl}_2$  (2M). En comparación, se observa que estos hidrogeles con morfología de perlas, tienen una coloración más cercana al rojo vino (característico de las AuNPs sintetizadas) con la condición de menor cantidad de alginato de sodio (50 mg).



**Figura 44.** Hidrogeles a base de alginato de sodio con NPs/Tween20 con morfología de perlas. a) 2 mL de AuNPs/T20/alginato de sodio (100 mg) en cloruro de calcio 2M. b) 2 mL de AuNPs/T20/alginato de sodio (50 mg) en cloruro de calcio 2M.

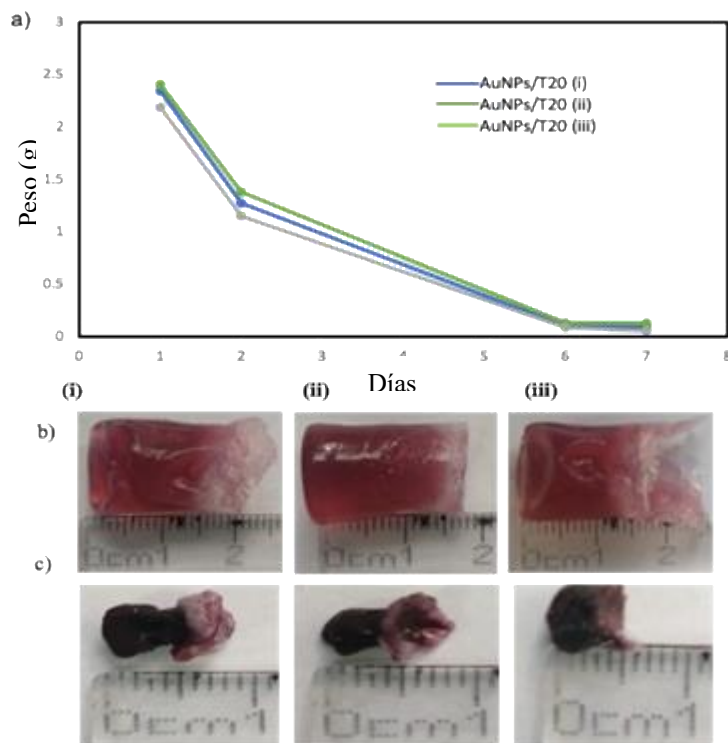
### 5.4 Obtención de xerogeles.

El mecanismo de secado de un hidrogel ocurre en tres etapas: 1) la pérdida de agua libre, 2) la pérdida de agua semi-enlazada o agua intersticial, y 3) al último sólo parcial la pérdida del agua enlazada (Okano, 1998; Singh et al., 2017). El proceso de secado provoca deshidratación con la consecuente contracción del hidrogel.

#### a) Nanopartículas de oro.

En la figura 45 se muestran los resultados de los hidrogeles por triplicado de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM). Se ilustra en el inciso a) la curva de secado de los hidrogeles, los cuales tuvieron una disminución de peso iniciando del día 1 hasta el día 7. Puede observarse claramente que 7 días son suficientes para obtener un secado completo. En el inciso b) se observa los hidrogeles

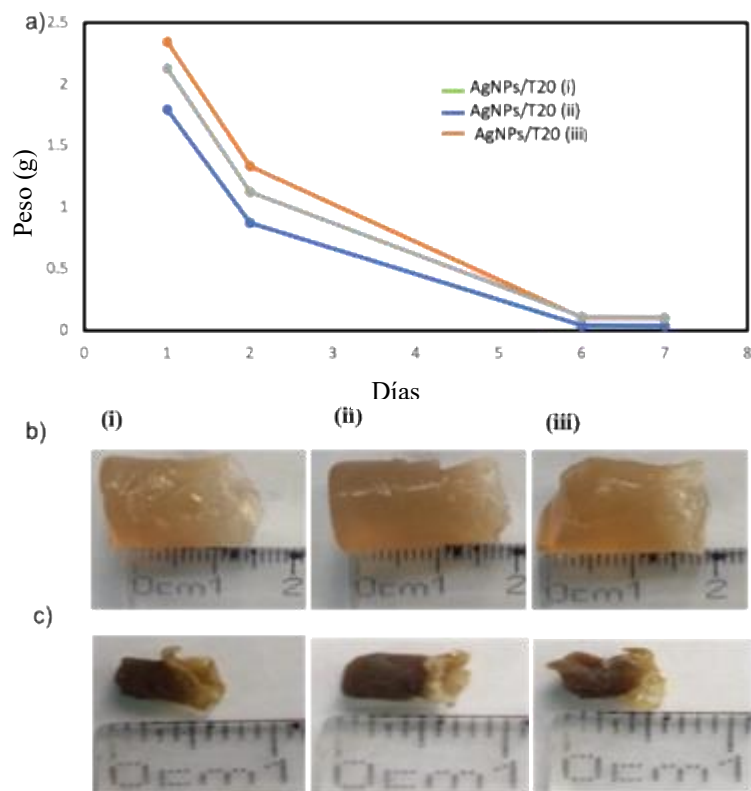
por triplicado con un tiempo de entrecruzamiento en  $\text{CaCl}_2$  (100 mM) de 2 días. En el inciso c) se muestra la apariencia del ahora xerogel en el día final de secado (día 7).



**Figura 45.** a) Curva de secado de los hidrogeles por triplicado. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de AuNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 7, hidrogeles secos (xerogeles) de AuNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)).

### a) Nanopartículas de plata

En la figura 46 se ilustra el proceso de secado de los de los hidrogeles por triplicado de AgNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM). En el inciso a) se expone la curva de secado de los hidrogeles, los cuales tuvieron una disminución de peso iniciando del día 1 hasta el día 7. En el inciso b) se observa los hidrogeles por triplicado con un tiempo de entrecruzamiento en  $\text{CaCl}_2$  (100 mM) de 2 días. En el inciso c) se muestra la apariencia de los hidrogeles al llegar al final del proceso de secado de los hidrogeles, el cual duro 7 días, con el fin de obtener los xerogeles. 6



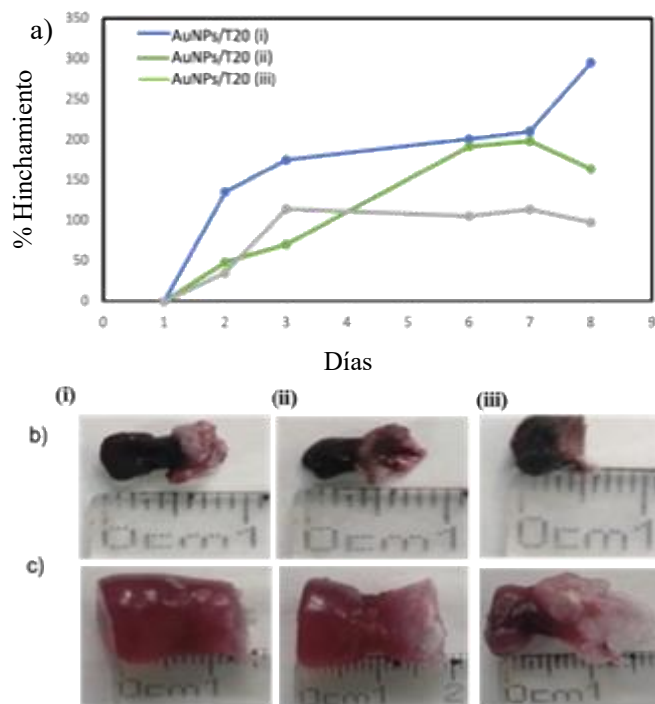
**Figura 46.** a) Curva de secado de los hidrogeles por triplicado. b) Día 1, hidrogeles por triplicado de AgNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 7, hidrogeles secos de AgNPs/Tween20/alginate (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)).

### 5.5 Evaluación de curvas de absorción de agua por los xerogeles.

El xerogel, es decir el hidrogel en su estado seco, corresponde a un compuesto de material sólido (polímero y entrecruzante), poca cantidad de agua (principalmente agua enlazada) y aire presente en los poros. Las propiedades mecánicas del hidrogel son función de todos los elementos (sólido, líquido y gas). La parte sólida le da el soporte mecánico, mientras que el líquido y el gas debilitan tales propiedades mecánicas al reducir la interacción intermolecular entre las cadenas de polímero (Singh et al., 2017). Debido a ello, al irse incorporando el líquido hinchando el hidrogel, va disminuyendo paulatinamente la rigidez del material.

### **a) Nanopartículas de oro**

En la figura 47 se muestran las curvas de absorción de agua por los tres xerogeles de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), en el inciso a). Se observa que los xerogeles del inciso b) tuvieron gran capacidad de absorción de agua durante 8 días. Por ejemplo, el xerogel (i) del inciso b) tuvo una capacidad máxima de hinchamiento de 295.50% como se ilustra en el gráfico azul del inciso a), obteniéndose porcentajes de hinchamiento de los tres xerogeles por encima del 100%. Cuando se compara el grado de hinchamiento de estos hidrogeles con AuNPs embebidas, con el del triplicado de hidrogeles blanco (ver Figura 39) cuyo rango de hinchamiento estuvo entre 70-80%, se observa un aumento en la cantidad de agua absorbida ante la presencia de AuNPs embebidas. Esto puede deberse a que la presencia de AuNPs al interior del hidrogel expande las cadenas de alginato, generando mayores espacios y área superficial con características hidrofílicas, permitiendo una mayor cantidad de agua enlazada pero sobre todo un mayor acceso de agua libre en la red de espacios generados (Karthiga-Devi & Kumar, 2016).

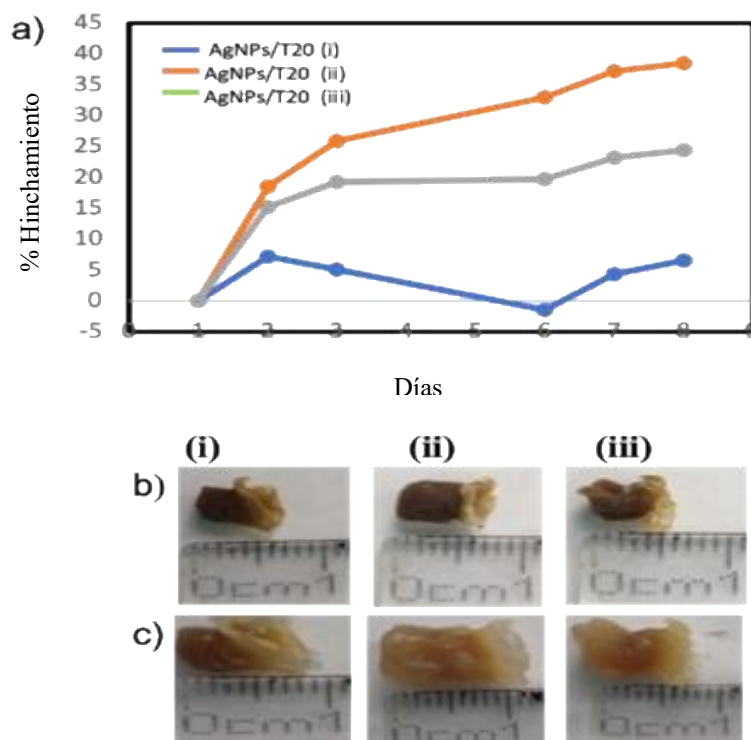


**Figura 47.** a) Hinchamiento de hidrogeles por triplicado. b) Día 1, xerogeles por triplicado de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 8, hidrogeles hinchados de AuNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)).

### b) Nanopartículas de plata

En la figura 48 se tiene las curvas de absorción de agua por los xerogeles AgNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con  $\text{CaCl}_2$  (100 mM), presentados en la inciso a). Se aprecia que los xerogeles presentados en el inciso b) tuvieron un comportamiento regular de hinchamiento al momento absorber el agua durante 8 días. El xerogel (ii) del inciso b) obtuvo una capacidad máxima de hinchamiento de 38% como se ilustra en el gráfico marrón del inciso a). Es evidente la drástica disminución en el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles con AgNPs embebidas en comparación con los hidrogeles con AuNPs (compárese con Figura 48). La principal diferencia resulta ser la composición de las NPs plasmónicas de Au o Ag. Las AgNPs en dispersión acuosa resultan ser susceptibles a formar y contener iones de Ag, ya sea por la reducción parcial de los precursores o bien por la oxidación de AgNPs soltando iones de Ag. Este efecto puede estar estrechamente relacionado con las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles con AgNPs, pues los iones de Ag son capaces de llevar a cabo quelación de

los grupos hidroxil y carboxil de las cadenas de alginato disminuyendo su hidrofiliidad y ocasionando mayor rigidez en el hidrogel, como ha sido reportado por (Karthiga-Devi & Kumar, 2016). Como consecuencia la capacidad de absorción de estos hidrogeles se ve disminuida.



**Figura 48.** a) Hinchamiento de hidrogeles por triplicado. b) Día 1, xerogeles por triplicado de AgNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)). c) Día 8, hidrogeles hinchados de AgNPs/Tween20/alginato (2mL@100mg) con CaCl<sub>2</sub> (100 mM), de izquierda a derecha ((i),(ii),(iii)).

### 5.6 Funcionalización con 4-MBA mediante hinchamiento del hidrogel.

Como se discutió en el la sección 5.3.2 (ver figura 41 y figura 42), existe un problema de agregación de las NPs cuando están funcionalizadas con la molécula 4-MBA, al momento de sintetizar el hidrogel; debido a ello, se decidió utilizar las NPs estabilizadas con Tween20 para ser embebidas en el hidrogel y una vez embebidas en el hidrogel introducir la molécula 4-MBA mediante hinchamiento del xerogel en un medio acuoso con contenido de 4-MBA. La incorporación de la molécula 4-MBA al sistema tiene como función poder atrapar iones cadmio mediante el grupo -COOH de la molécula.



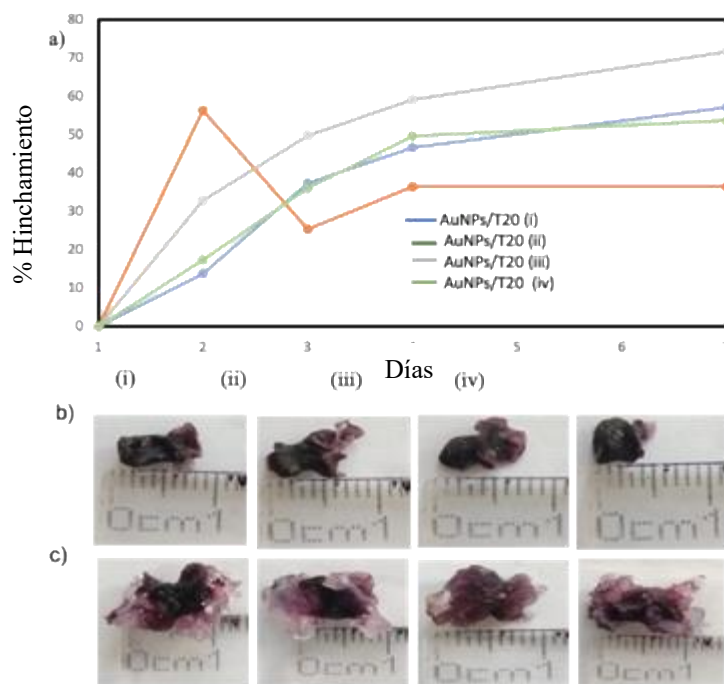
### a) Nanopartículas de oro

Se preparó una solución madre de 4-MBA en Etanol ([10mM]@10mL). Posteriormente se extrajeron 0.5 mL de 4-MBA@Etanol y se vertieron en 9.5 mL de agua desionizada. Seguidamente se introdujeron 4 xerogeles presentados en la figura 49 inciso b) en viales con 10mL de la solución de 4-MBA (0.5 mM). Estos xerogeles se dejaron en la solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada por 7 días, con el objetivo de hincharse en la solución y absorber agua junto con la molécula 4-MBA para que se enlazaran sobre las AuNPs embebidas en el hidrogel. La figura 49a muestra los porcentajes de hinchamiento, mientras que la figura 49b y 49c despliega la apariencia de los xerogeles e hidrogeles una vez hinchados por 7 días respectivamente.

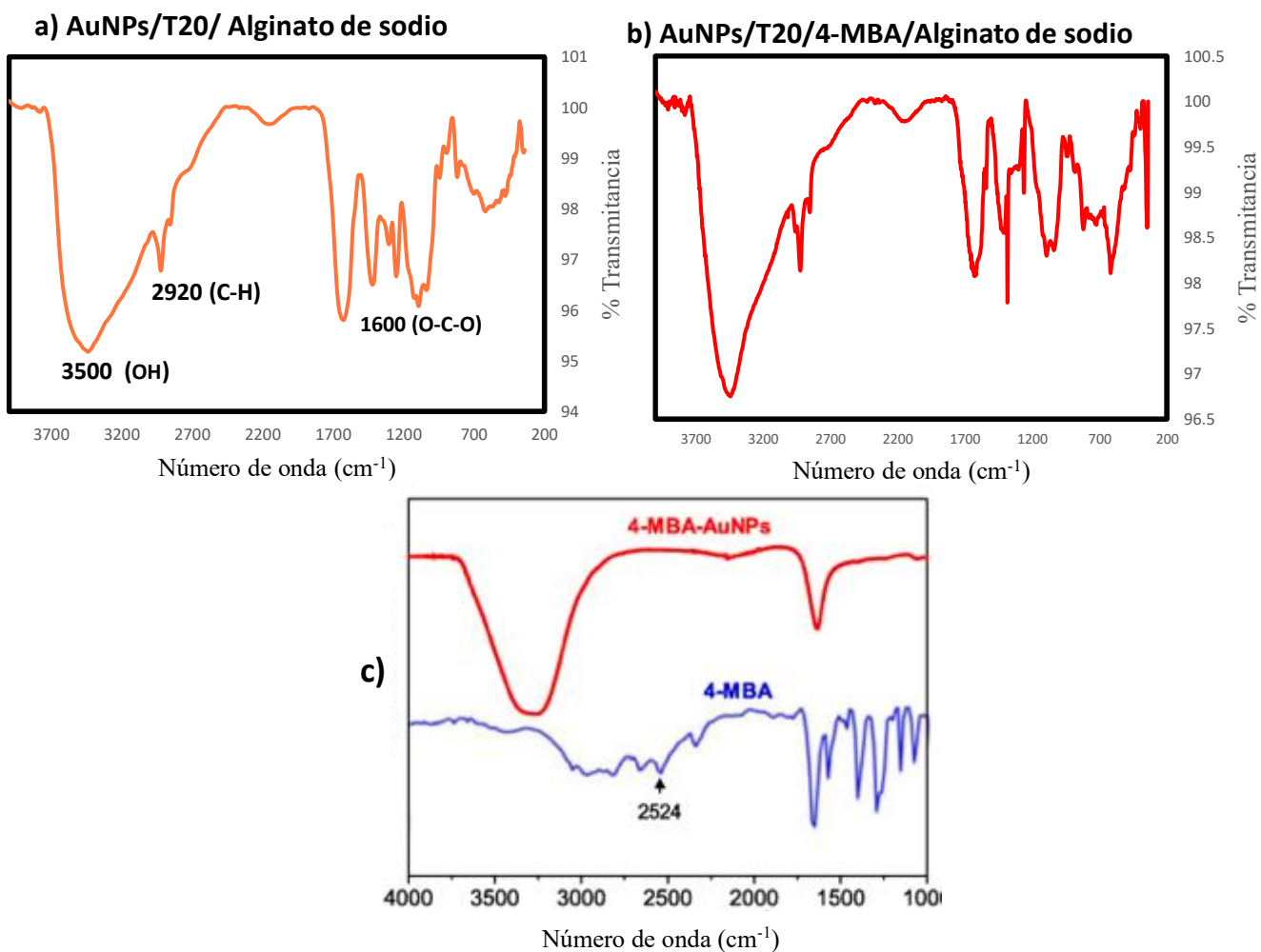
Uno de los hidrogeles obtenidos expuestos a la absorción de 4-MBA (AuNPs/T20/4-MBA) se caracterizó por FTIR, junto con un hidrogel de referencia sintetizado en condiciones similares, pero hinchado en una solución de etanol@agua con ausencia de 4-MBA, con el objetivo de buscar medir la presencia de 4-MBA en hidrogeles con nanopartículas de oro. En la figura 50a la zona de frecuencia entre  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  puede observarse una fuerte banda correspondiente a estiramientos de grupos hidroxilo (OH) presentes en la matriz de alginato. Entre  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2830\text{ cm}^{-1}$  pueden observarse señales correspondientes a estiramientos C-H provenientes de la cadena del Tween20 y la matriz de alginato. Las señales observadas entre  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  provienen de la matriz de alginato, principalmente de vibraciones de grupos carboxilatos O-C-O, como se ha descrito con anterioridad (Andrea et al., J. Of Appl Phycology 22: 131 (2009)).

En el inciso b) se presenta en el espectro FTIR de la AuNPs/T20/4-MBA buscándose distinguir con respecto a la presencia de la molécula 4-MBA. Son tres las señales principales de la molécula 4-MBA:  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los grupos carboxilo (COOH), sin embargo esta señal pudiera provenir también del alginato por lo que no nos permite asegurar la presencia de 4-MBA; la otra señal importante del 4-MBA corresponde al anillo aromático, la cual se esperaría entre  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo esta zona se pudo ver en a) que posee gran señal proveniente de la matriz alginato, impidiendo nuevamente ser detectada con claridad la presencia de 4-MBA; finalmente

se tiene el grupo tiol (-SH) en  $\sim 2524 \text{ cm}^{-1}$ , donde no se observa ningún pico presente. Revisando algunos resultados de FTIR de la molécula 4-MBA, presenta un pico en  $2524 \text{ cm}^{-1}$  debido al grupo tiol (SH), el cual desaparece al ser anclado sobre las AuNPs presumiblemente debido a la interacción con la superficie de la nanopartícula (Yuan et al., 2014; Zhang et al., 2020), como se muestra en la figura 48c.



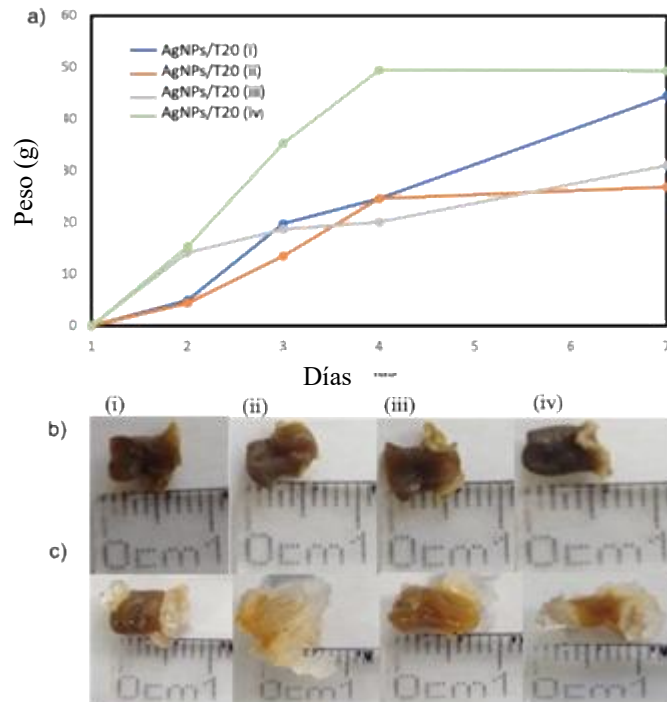
**Figura 49.** a) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/alginato en una solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada. b) Día 1, xerogeles por cuadruplicado de AuNPs/Tween20/alginato, de arriba a bajo ((i),(ii),(iii), (iv)) c) Día 7, hidrogeles hinchados de AuNPs/Tween20/alginato/4-MBA de arriba a bajo (i),(ii),(iii), (iv)) .



**Figura 50.** a) Espectro FTIR del xerogel AuNPs/T20/Alginato de sodio. b) Espectro FTIR del xerogel AuNPs/T20/4-MBA/Alginato de sodio. c) Espectros FTIR AuNPs/4-MBA y la molécula 4-MBA adaptado por (Adaptado por Zhang et al., 2020)

### b) Nanopartículas de plata.

De manera similar al caso de AuNPs, se colocaron 4 xerogeles presentados en la figura 51 inciso b) en viales separados cada uno con 10 mL de solución de 4-MBA (0.5mM). Estos xerogeles se dejaron en la solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada por 7 días, con el objetivo de hincharse en la solución y absorber la molécula 4-MBA para que se enlazaran sobre las AgNPs embebidas en el hidrogel. La figura 51a muestra los porcentajes de hinchamiento, mientras que la figura 51b y 51c despliega la apariencia de los xerogeles y de los hidrogeles una vez hinchados por 7 días respectivamente.

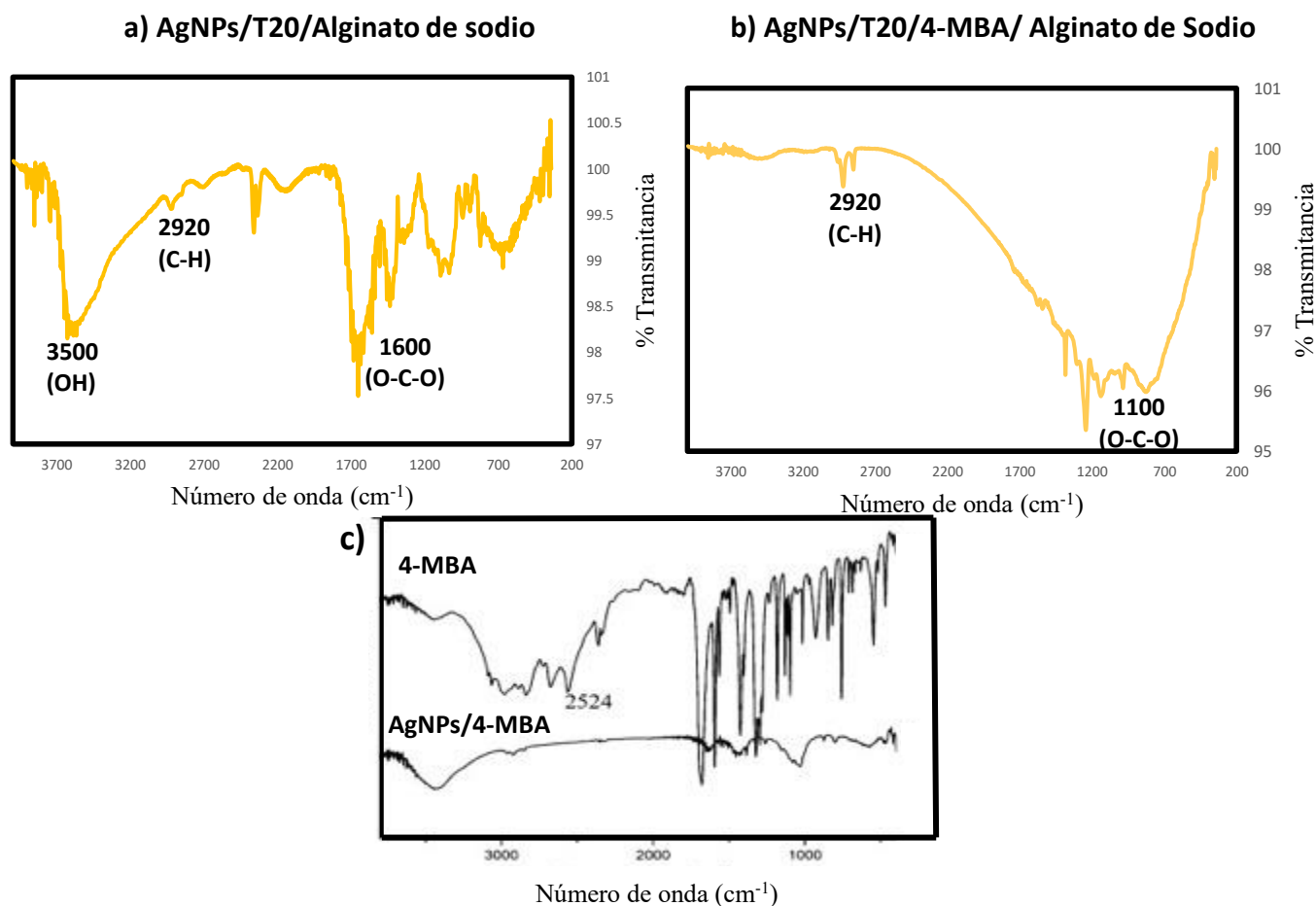


**Figura 51.** a) Hinchamiento de hidrogeles AgNPs/Tween20/alginato en una solución de 4-MBA@Etanol@agua desionizada. b) Día 1, xerogeles por cuadruplicado de AgNPs/Tween20/alginato, de ((i),(ii),(iii), (iv)). c) Día 7, hidrogeles hinchados de AgNPs/Tween20/alginato/4-MBA ((i),(ii),(iii), (iv)).

Los hidrogeles de AgNPs/T20 (referencia) y AgNPs/T20/4-MBA también se caracterizaron por FTIR. En la figura 52 inciso a) la zona de frecuencia en  $3500\text{ cm}^{-1}$  puede verse una fuerte banda correspondiente a estiramientos de grupos hidroxilo (OH) presentes en la matriz de alginato. Entre  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2830\text{ cm}^{-1}$  pueden observarse señales correspondientes a estiramientos C-H provenientes de la cadena del Tween20 y la matriz de alginato. Las señales observadas entre  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  provienen de la matriz de alginato, principalmente de vibraciones de grupos carboxilatos O-C-O, como se ha descrito con anterioridad por (Andrea et al. (2009)).

En el inciso b) se presenta en el espectro FTIR de la AgNPs/T20/4-MBA buscándose la presencia de la molécula 4-MBA. Son tres las señales principales de la molécula 4-MBA:  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los grupos carboxilo (COOH), sin embargo esta señal pudiera provenir también del alginato por lo que no nos permite asegurar la presencia de 4-MBA; la otra señal importante del 4-MBA corresponde al anillo aromático, la cual se

esperaría entre  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo esta señal se pudo ver en a) que posee gran señal proveniente de la matriz alginato, impidiendo nuevamente ser detectada con claridad la presencia de 4-MBA; finalmente se tiene el grupo tiol (-SH) en  $\sim 2524\text{ cm}^{-1}$ . Revisando en la literatura, se ha reportado el espectro característico de FTIR de la molécula 4-MBA con pico claro en  $2524\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo tiol (SH), el cual desaparece al ser este adsorbido sobre la superficie de la nanopartícula (Yuan et al., 2014; Zhang et al., 2020; Zhou et al., 2011).



**Figura 52.** a) Espectro FTIR de AgNPs/T20/Alginato de sodio. b) Espectro FTIR de AgNPs/T20/4-MBA/Alginato de sodio. c) Espectros FTIR de la molécula 4-MBA y AgNPs adaptada por (Zhou et al., 2011).

### **5.7 Caracterización de agua de mar con contenido de cadmio por voltamperometría.**

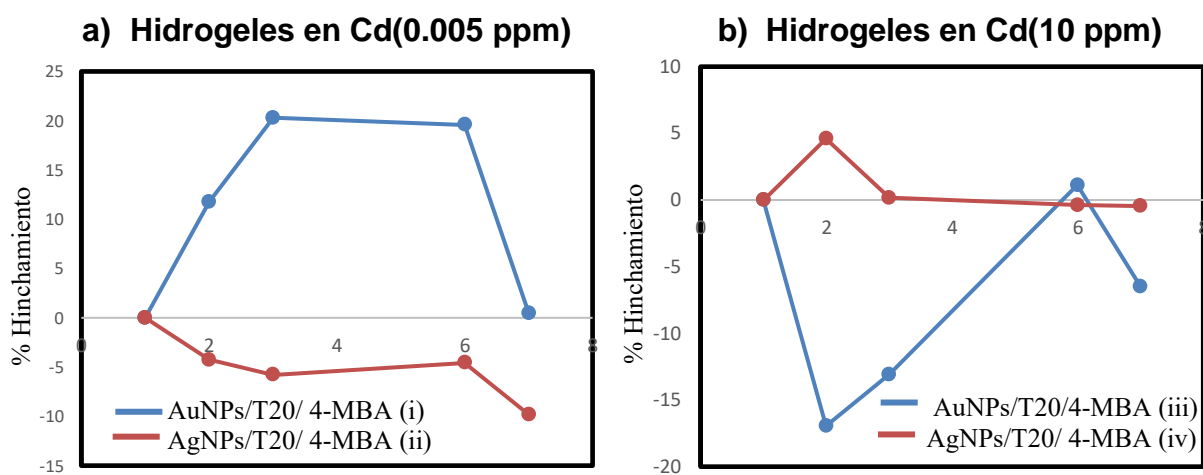
Para analizar la concentración de cadmio contenido en el agua de mar, se utilizó el método de voltametría anódica de barrido también llamado polarógrafo. Primeramente se vertieron 10 mL de la muestra de agua marina en la celda del equipo y posteriormente se procedió hacer el análisis aplicando un voltaje de 10 mV. Al momento de aplicar el voltaje de 10 mV sobre la muestra de agua marina, se midió una corriente de 69.2  $\mu\text{A}$ , esta corriente generada es proporcional a la concentración del metal. Con la medición de la corriente, se utilizó una curva de calibración previamente realizada. La ecuación correspondiente a la curva de calibración específicamente para el metal de cadmio, corresponde a:  $\text{Cd}[\mu\text{g/L}] = [((\mu\text{A}) * (1.15) + 0.087) * (0.069)]$ . Entonces, la corriente medida de 69.2  $\mu\text{A}$ , arrojó una concentración de cadmio en el agua colectada de 5.5  $\mu\text{g/L}$  o 0.005 mg/L, la cual satisface la norma oficial mexicana NOM-127-SSA-1997, la cual considera 0.005 mg/L como límite superior permisible de calidad de agua en el mar (ver Tabla 1 en sección 1.1).

### **5.8 Hinchamiento de xerogeles en agua con presencia de cadmio.**

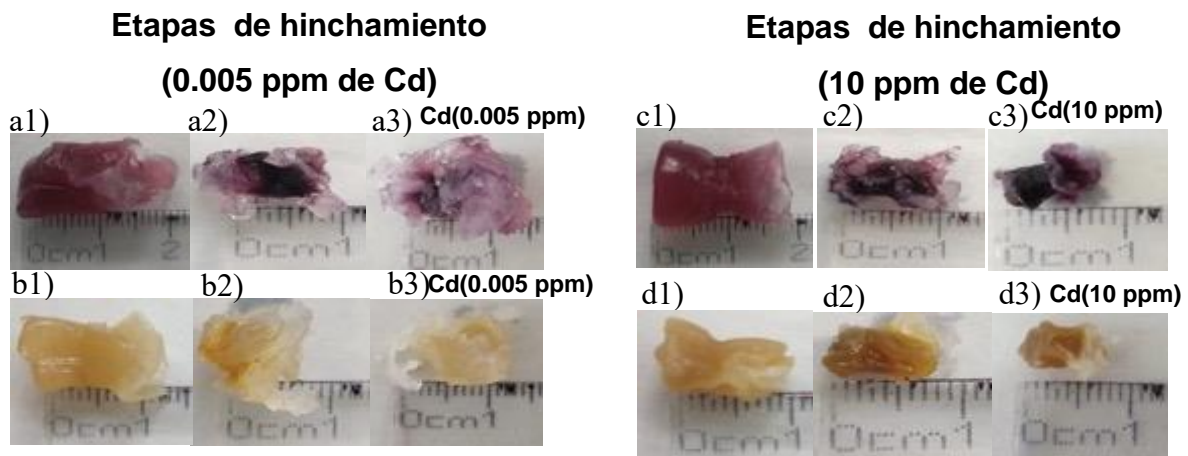
Basados en la medición experimental del contenidos de cadmio en agua marina costera (sección 5.7), se procedió a preparar dos muestras de agua sintética con distinta concentración de cadmio. La primera a 0.005 mg/L (ppm) acorde al contenido común encontrado en agua costeras y una segunda muestra a 10 mg/L (ppm) como prueba de concepto debido a las limitaciones de resolución de las técnicas accesibles convencionales utilizadas en ciencia de materiales (EDXS y XPS).

Se procedió a utilizar xerogeles de AuNPs y AgNPs previamente hinchados en presencia de la molécula 4-MBA (para funcionalización de las NPs embebidas). Los xerogeles se dejaron hinchándose por un tiempo de 7 días en la solución de agua sintética de cadmio con concentración de 10 mg/L (10 ppm) o en la solución de agua sintética de cadmio con concentración de 0.005mg/L (0.005 ppm). La figura 53 muestra las curvas de porcentaje de hinchamiento obtenidas. Puede observarse irregularidades muy acentuadas en las curvas obtenidas. En este punto resulta importante resaltar que durante la toma de datos para la obtención de estas curvas de hinchamiento (tercera etapa de hinchamiento de un mismo hidrogel), se observó la pérdida de diminutos pedacitos del mismo hidrogel debido a su marcado deterioro e irregularidad morfológica (véase Figura 54). La pérdida

de estos pedacitos hacen poco confiable los pesos medidos. La principal razón del deterioro morfológico de los hidrogeles y su disminución en capacidad de hinchamiento (véase Figura 54), parece estar relacionada con la presencia de etanol al que fueron expuestos durante su segunda etapa de hinchamiento. Hermansson et al, comentan que al momento en que el hidrogel de alginato entra en contacto con una solución de etanol, este actúa sobre las cadenas de alginato dando como resultado una contracción de ellas, además impactando en la disminución de la flexibilidad de la cadena polimérica del hidrogel, haciendo que las cadenas se pongan rígidas (Hermansson et al., 2016). Los hidrogeles AgNPs/T20 y AuNPs/T20 se hincharon en una solución de 4-MBA@etanol@agua, con el fin de incorporar la molécula 4-MBA, presentando una deformación y disminución en el hinchamiento del hidrogel, como se puede observar en la figura 54 en los incisos a3) y b3).



**Figura 53.** a) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/4-MBA (i) AgNPs/Tween20/4-MBA (ii) en una solución de agua sintética de cadmio (0.005 ppm). b) Hinchamiento de hidrogeles AuNPs/Tween20/4-MBA (iii) AgNPs/Tween20/4-MBA (iv) en una solución de agua sintética de cadmio (10 ppm).



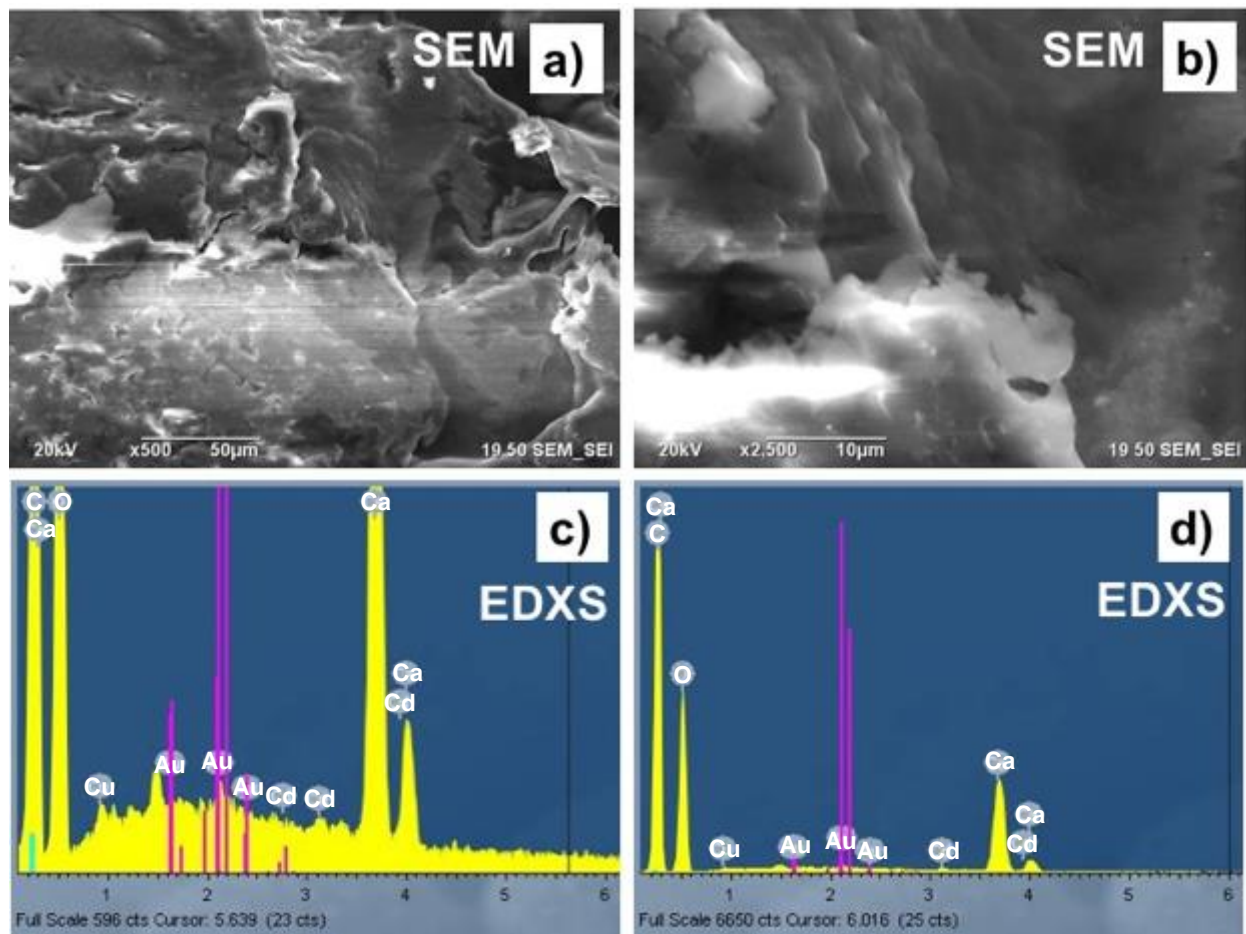
**Figura 54.** Hinchamiento de los hidrogeles con AuNPs (a) y c)) y AgNPs (b) y d)). a1) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado con agua desionizada. a2) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@etanol@agua . a3) Hidrogel con AuNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (0.005 ppm). b1) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado con agua desionizada. b2) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@etanol@agua. b3) Hidrogel con AgNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (0.005 ppm). c1) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado con agua desionizada. c2) Hidrogel con AuNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@etanol@agua. c3) Hidrogel con AuNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (10 ppm). d1) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado con agua desionizada. d2) Hidrogel con AgNPs/T20 hinchado en una solución de 4-MBA@etanol@agua. d3) Hidrogel con AgNPs/T20/4-MBA hinchado con agua sintética de cadmio (10 ppm).

Finalmente, después de los 7 días de hinchado se extrajeron los hidrogeles de la solución acuosa para dejarlos secar por 7 días más y el posterior análisis de los xerogeles obtenidos.

Una vez obtenidos los xerogeles previamente expuestos a las aguas sintéticas con distintas concentraciones de cadmio, se analizó el xerogel con AuNPs expuesto a la muestra acuosa con 10ppm de cadmio mediante EDXS en el SEM. La figura 55 muestra el análisis realizado al xerogel con AuNPs. El inciso a) muestra una imagen con la morfología general de la muestra a bajos aumentos (500x), resultando un reto dicho análisis debido a las características no conductoras de la matriz de alginato. Se procedió a la obtención de imágenes (2500x) para analizar la zona mostrada en el inciso b) de la



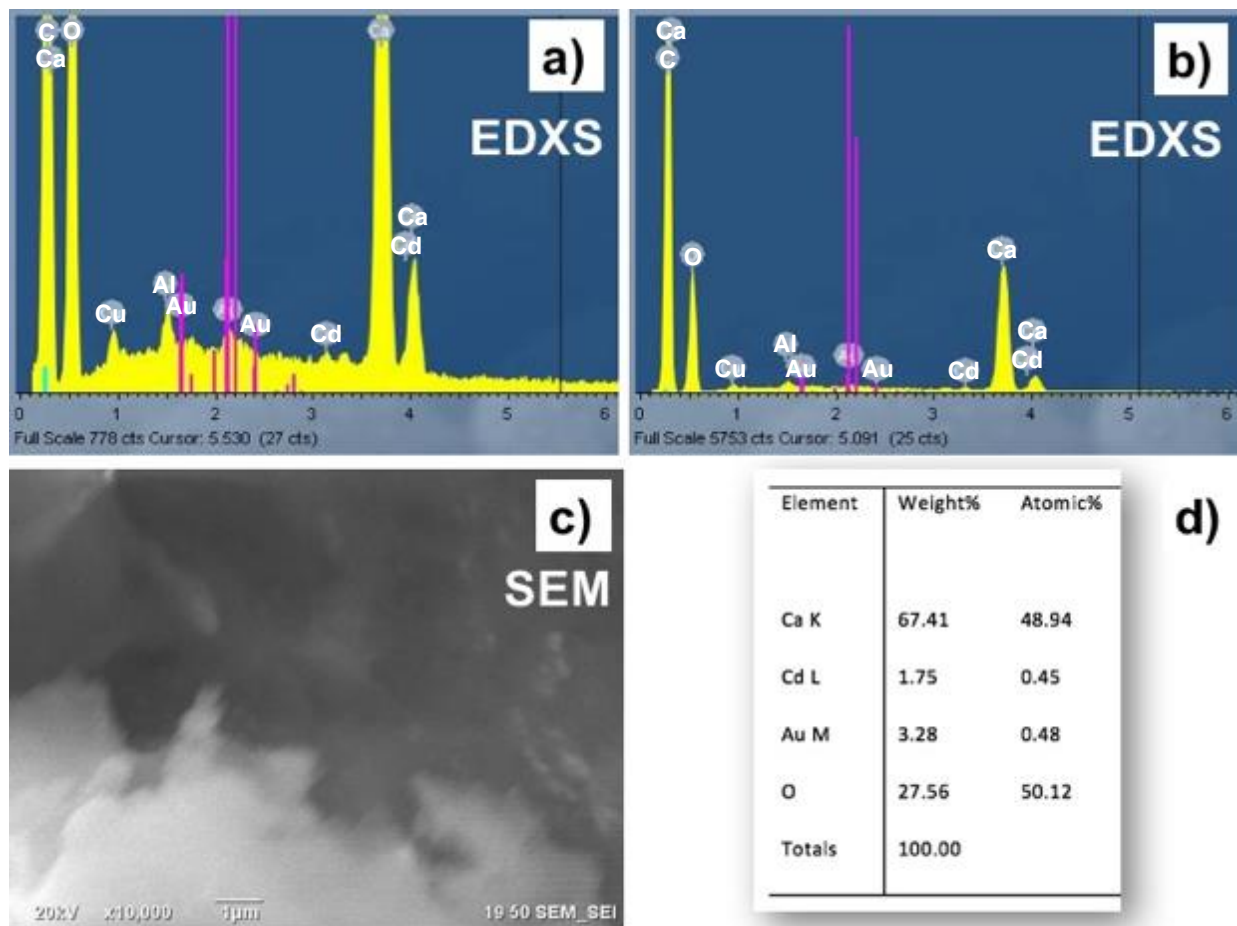
figura 55. El espectro de EDXS muestra la presencia de oro y cadmio como se muestra en el inciso c), mientras que la figura del inciso d) pone en proporción la intensidad de la señal de oro y cadmio con respecto a la señal de calcio detectada (las líneas rosas marcan la posición de los picos esperados para el oro como referencia).



**Figura 55.** Análisis de xerogel con AuNPs por EDXS. a) Morfología general de la muestra a bajos aumentos (500x). b) Morfología general de la muestra a altos aumentos (2500x). c) Espectro de EDXS con presencia de trazas de oro y cadmio. d) Señal de oro y cadmio en proporción con la señal de calcio medida.

Se realizó un segundo análisis incrementando los aumentos a 10000x mostrado en la figura 56, donde se confirmó nuevamente la señal de trazas de oro y cadmio como se muestra en el inciso a), siendo esta consistentemente pequeña en proporción a la señal del calcio como se muestra en el inciso b) de la figura 56. El inciso c) muestra la imagen

de la zona analizada sobresaliendo primordialmente morfologías irregulares correspondiendo a la matriz de alginato a esos aumentos. Finalmente, se realizó una cuantificación de las señales de oro, cadmio, calcio y oxígeno para mostrar que tan significativa son las señales obtenidas con respecto a la presencia del calcio, obteniéndose los valores mostrados en la tabla del inciso d) de la figura 56.



**Figura 56.** a) y b) Señal de oro y cadmio. c) Morfología irregular de la matriz de alginato (10000x). d) Tabla de cuantificación de las señales de oro, cadmio, calcio y oxígeno.

El análisis de EDXS arroja una primera evidencia de la presencia de cadmio en las muestras. No obstante, claramente se está trabajando prácticamente en el límite mínimo de detección de la técnica (~1%at). Por lo que aunque permite demostrar la capacidad

de los hidrogeles para absorber y retener cadmio en su modalidad de xerogel, sirve también para ilustrar el reto de la detección de este rango de concentraciones.

Las muestras con AgNPs fueron analizadas de igual forma, sin embargo en ellas el reto fue aún mayor, puesto que la señal de la plata se traslapa con la del cadmio con lo cual no nos permitió discernir con claridad la presencia del cadmio y plata.

Posteriormente, se procedió a realizar un análisis que permitiera corroborar la capacidad de los hidrogeles obtenidos para absorber y retener iones cadmio para su potencial medición en un futuro con técnicas ópticas como el SERS. De tal manera que, se analizaron muestras de agua sintética con cadmio (0.005 ppm y 10 ppm) como referencia, por el método voltametría anódica dando como resultados los valores mostrados en la tabla 3 a). Después los distintos xerogeles de AuNPs y AgNPs, previamente expuestos a las distintas muestras de agua sintética con contenido de cadmio, fueron analizados. Para ello, estos xerogeles se dejaron por 1 día en una solución de 10 mL HCl al 10%, con la finalidad de romper los enlaces del xerogel con el cadmio, extrayendo el cadmio retenido a la solución de HCl al 10%.

Posteriormente se analizó las concentraciones de cadmio en dichas soluciones para conocer la cantidad de cadmio que había sido retenida por el xerogel, dando los valores mostrados en la tabla 3 b). Finalmente, se analizaron también los remanentes de las aguas donde se hincharon los diferentes hidrogeles con NPs, obteniéndose los valores mostrados en el inciso c) de la tabla 3.

**Tabla 3.** a) Concentraciones de agua sintética de cadmio. b) Concentración de cadmio en xerogeles en una solución de HCl 10%. c) Concentración de cadmio en agua remanente.

**a) Agua sintética de Cadmio**

<b>Metal</b>	<b>Cd (10 ppm)</b>	<b>Cd (0.005 ppm)</b>
Cd	0.00319 ppm	—

**b) Xerogeles con Cd en 10ml de HCl 10%**

<b>Metal</b>	<b>AuNPs/T20 /4-MBA Cd (10 ppm)</b>	<b>AgNPs/T20 /4-MBA Cd (10 ppm)</b>
Cd	0.00145 ppm	0.0024 ppm

**c) Agua remanente después del hinchamiento de xerogeles**

<b>Metal</b>	<b>AuNPs/T20/4-MBA Cd (10 ppm)</b>	<b>AgNPs/T20 /4-MBA Cd (10 ppm)</b>
Cd	0.0013 ppm	0.0010 ppm

Se observa que al momento de analizar solamente el agua sintética de cadmio con una concentración de 10 ppm, se obtuvo una concentración registrada por el método de 0.00319 ppm, y al examinar el agua con contenido de cadmio de 0.005 ppm no hubo un registro de la medición, es decir que no se pudo detectar el cadmio con concentración de 0.005 ppm como se puede ver en el inciso a) de la tabla 3. Debido a ello, se procedió con el análisis de las muestras expuestas a la solución sintética de 10 ppm, donde había señal medible. Analizando y comparando los valores obtenidos en las distintas muestras correspondientes al agua sintética con concentración de 10 ppm, se puede observar que del 100% de la concentración de cadmio originalmente presente en el agua sintética

(inciso a) de tabla 3), tanto el xerogel de AuNPs como el de AgNPs retuvieron una concentración significativa de cadmio en ambos casos de  $\sim 1/2$  y  $\sim 2/3$  respectivamente de la concentración original del agua sintética (ver incisos b) y a) de la tabla 3). Por su parte, consistentemente, la concentración de cadmio en el agua remanente después de los 7 días de hinchamiento del hidrogel disminuyó significativamente su concentración de cadmio con respecto al agua sintética original corroborando la capacidad de los hidrogeles con NPs embebidas para absorber y retener iones de cadmio. Más aún, la proporción de disminución en concentración de cadmio en las aguas remantes corresponde a  $\sim 1/3$  para ambos hidrogeles (AuNPs y AgNPs) con respecto a la concentración medida del agua sintética de cadmio original.

La evidencia de dos técnica experimentales independientes nos muestra la capacidad de los hidrogeles con NPs embebidas para absorber y retener iones de cadmio. Esto hace este tipo de materiales híbridos de gran interés para la potencial medición de concentraciones trazas mediante señales ópticas como la técnica de SERS, aprovechando las propiedades plasmónicas de las nanopartículas embebidas.

## **6 Conclusión**

Se logró incorporar NPs con propiedades plasmónicas dentro de la estructura de hidrogeles a base de alginato, quedando las NPs embebidas en el hidrogel como material compósito. Esto se realizó añadiendo cadenas de polímero tipo alginato de sodio a dispersiones coloidales de NPs de Au o Ag, las cuales fueron entrecruzadas con iones de calcio (añadiendo una solución concentrada de  $\text{CaCl}_2$ ) para la formación del hidrogel, lográndose evitar la agregación irreversible de las NPs ante la presencia de los iones de calcio mediante el aumento de estabilidad coloidal de las NPs al haberse recubierto con el surfactante Tween20.

Con ello, este proyecto ha logrado desarrollar un material híbrido a base de nanopartículas metálicas embebidas en hidrogeles de alginato, que permite la eficiente absorción de muestras acuosas, incluyendo la absorción y retención de iones cadmio en soluciones acuosas para su potencial detección en aguas costeras .

Este tipo de materiales podría contribuir a la portabilidad de técnicas alternativas de detección de iones presentes en aguas costeras, para su medición in-situ durante las embarcaciones, evitando la incertidumbre del almacenamiento de las muestras y el

tiempo de traslado a tierra para su posterior análisis.

De manera complementaria, se lograron sintetizar NPs de oro y plata mediante técnicas de química coloidal. Dichas NPs pudieron ser funcionalizadas con la molécula 4-MBA y/o el surfactante Tween20.

Se logró sintetizar hidrogeles blanco y optimizar sus parámetros de síntesis para mejorar sus propiedades de absorción de agua. Además, pese a los retos impuestos por la presencia de la molécula 4-MBA funcionalizando las NPs plasmónicas, se logró embeber NPs plasmónicas en hidrogeles a base de alginato mediante la utilización de NPs recubiertas con el surfactante Tween20 para brindarles mayor estabilidad. Una vez obtenidos los hidrogeles con las AgNPs o AuNPs embebidas, se pudo incorporar a la molécula 4-MBA mediante posterior hinchamiento de los xerogeles obtenidos en solución acuosa con contenido de 4-MBA, para la incorporación de la molécula 4-MBA en el hidrogel evitándose la agregación de las NPs. La incorporación de la molécula 4-MBA al sistema tiene como función poder atrapar iones de cadmio mediante el grupo -COOH de la molécula.

Se obtuvieron las condiciones óptimas de secado de los hidrogeles con NPs plasmónicas embebidas para la obtención de xerogeles. Así también, pudieron evaluarse las curvas de absorción de agua de dichos materiales.

Se obtuvieron indicios de que el material híbrido tiene capacidad de absorber agua con contenido de cadmio y lograr su retención, ante la detección de la presencia de trazas de cadmio en el material compuesto.

Una vez diseñado, ensamblado y sintetizados estos materiales híbridos tipo hidrogeles con propiedades plasmónicas, y habiendo corroborado su capacidad de retención de iones cadmio, resultaría de gran interés como trabajo a futuro el explorar e implementar este tipo de materiales híbridos como plataformas de detección con técnicas de análisis tales como la Espectroscopia Raman incrementada en la superficie (SERS) para aprovechar las propiedades plasmónicas de los hidrogeles obtenidos.

## 7 Referencias

- Alvarez-Puebla, A., & Liz-Marzán, L. M. (2010). SERS-Based Diagnosis and Biodetection. *Journal Small*, 5, 604–610. <https://doi.org/10.1002/sml.200901820>
- Alvarez-Puebla, R. A., & Liz-Marzán, L. M. (2012). SERS detection of small inorganic molecules and ions. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 51, Issue 45, pp. 11214–11223). <https://doi.org/10.1002/anie.201204438>
- Aslan, K., & Pérez-Luna, V. H. (2002). Surface modification of colloidal gold by chemisorption of alkanethiols in the presence of a nonionic surfactant. *Langmuir*, 18(16), 6059–6065. <https://doi.org/10.1021/la025795x>
- Azzam, E. M. S., El-farargy, A. F. M., & Abd-Elaal, A. A. (2014). Enhancement the detection of Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions using nanostructure of synthesized dithiol surfactants with gold nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3905–3912. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.097>
- Bidarra, S. J., Barrias, C. C., & Granja, P. L. (2014). Injectable alginate hydrogels for cell delivery in tissue engineering. In S. C. H. Thomas H. Barker (Ed.), *Acta Biomaterialia* (Vol. 10, pp. 1646–1662). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.12.006>
- Canino, S. R., & Segovia-Zavala, J. A. (2018). *Universidad Autónoma de Baja California Manual de Prácticas de Laboratorio de Universidad Autónoma de Baja California*.
- Castelli, F., Pitarresi, G., & Giammona, G. (2000). *Influence of different parameters on drug release from hydrogel systems to a biomembrane model . Evaluation by differential scanning calorimetry technique*. 21, 821–833.
- Corrales, F., Valderruten, N. E., & Muñoz, F. (2006). Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida / ácido metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. *El Hombre y La Máquina*, 100–107.
- Echeverri, C. E., Vallejo, C., & Londo, M. E. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/escongelamiento para aplicaciones médicas. *EIA*.
- Escobar, J. (2002). *Recursos naturales e infraestructura* (Axel, Dourojeanni, & A. Jouravlev (eds.); 50th ed.). CEPAL. [https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6411/S0210820\\_es.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6411/S0210820_es.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- Flory, P. G. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University.
- Frid, C. L. J., & Caswell, B. A. (2017). Introduction to marine pollution. In *Marine Pollution* (1st ed., pp. 1–12). Oxford.  
<https://doi.org/10.1093/oso/9780198726289.001.0001>
- Gascón, V., Aguado, J., Arsuaga, J. M., & Arencibia, A. (2009). *Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica*. 163, 213–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080>
- GESAMP. (1986). *Informes y estudios del programa de las naciones unidas para el medio ambiente.pdf*. <http://www.gesamp.org/site/assets/files/1204/report-of-the-16th-session-es.pdf>
- González Velázquez, X. (2016). *Diseño, síntesis y caracterización de un hidrogel nanofuncionalizado basado en polietilenglicol* [Universidad Autónoma del Estado de México].  
[http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/65404/TESIS\\_XIADANI\\_05.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/65404/TESIS_XIADANI_05.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Haibing Li, Zhimin Cui, C. H. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni<sup>2+</sup> ion. *Sensors and Actuators*, 143, 87–92.
- Haynes, C. L., McFarland, A. D., & Duynes, R. P. Van. (2005). *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (p. 9).
- Hermansson, E., Schuster, E., Lindgren, L., Altskär, A., & Ström, A. (2016). Impact of solvent quality on the network strength and structure of alginate gels. *Carbohydrate Polymers*, 144, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.069>
- Hernández-Carmona, Rodríguez-Montesinos, A.-H., R., R.-T., & M., M.-O. (2012). Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México. *Ingeniería Investigación y Tecnología, XIII*, 155–168.  
<http://www.scielo.org.mx/pdf/iit/v13n2/v13n2a3.pdf>
- Hong, Y., Huh, Y., Yoon, D. S., & Yang, J. (2013). Review Article Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection  
 Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection. *Journal of Nanomaterials*, January. <https://doi.org/10.1155/2012/759830>
- Hsiao-Chung, T., Ruey-An, D., Huai-Chih, C., & Chen, K.-T. (2003). Sol–gel derived



- urease-based optical biosensor for the rapid determination of heavy metals. In *Analytica Chimica Acta* (pp. 75–84). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00066-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00066-7)
- IUCN. (2000). *Vision for Water and Nature- A World Strategy for Conservation and Sustainable Management of Water Resources in the 21th Century*. Vision for water and nature. <https://portals.iucn.org/library/sites/library/files/documents/2000-009.pdf>
- Jeevika, A., & Ravi, D. (2016). Functionalized silver nanoparticles probe for visual colorimetric sensing of mercury. *Materials Research Bulletin*, 83, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.05.029>
- Jeevika, A., & Shankaran, D. R. (2014). Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Visual colorimetric sensing of copper ions based on reproducible gelatin functionalized silver nanoparticles and gelatin hydrogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 461, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.08.002>
- Jim, P. M. (2015). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS (RTEOS/TEOS; R= P, Ph)*.
- Karthiga-Devi, G., & Kumar, K. S. (2016). Green synthesis of novel silver nanocomposite hydrogel based on sodium alginate as an efficient biosorbent for the dye wastewater treatment : prediction of isotherm and kinetic parameters. *Desalination and Water Treatment*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1178178>
- Kodoth, A. K., & Badalamoole, V. (2020). Silver nanoparticle - embedded pectin - based hydrogel for adsorptive removal of dyes and metal ions. *Polymer Bulletin*, 77(2), 541–564. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02757-4>
- Kraemer, R. A., Choudhury, K., & Kampa, E. (2001). *Protecting Water Resources: Pollution Prevention*. 30.
- Kuo, C. K., & Ma, P. X. (2001). *Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering : Part 1 . Structure , gelation rate and mechanical properties*. 22, 511–521.
- Lee, S. J., & Moskovits, M. (2011). Visualizing chromatographic separation of metal ions on a surface-enhanced raman active medium. *Nano Letters*, 11(1), 145–150.

<https://doi.org/10.1021/nl1031309>

Lin, S. Y., Tsai, Y. T., Chen, C. C., Lin, C. M., & Chen, C. H. (2004). Two-step functionalization of neutral and positively charged thiols onto citrate-stabilized Au nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(7), 2134–2139.

<https://doi.org/10.1021/jp036310w>

Martínez María. (2016). *Desarrollo y aplicaciones de hidrogeles para la administración y liberación modificada de fármacos*. Universidad de Valencia.

Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment-A review. *Analytica Chimica Acta*, *646*(1–2), 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.006>

Mingos, D. M. P. (2014). *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles I* (F. A. Armstrong, X. Duan, L. H. Gade, K. R. Poeppelmeier, G. Parkin, & M. Takano (eds.); 1st ed.). Springer International Publishing Switzerland. <https://link-springer-com.pbidi.unam.mx:2443/content/pdf/10.1007%2F978-3-319-07848-9.pdf>

Neus G. Bastús,, Florind Merkoçi, J. P., & Puentes, and V. (2014). Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chemical Materials*, *26*, 2836–2846.

<https://doi.org/10.1021/cm500316k>

Okano, T. (1998). *Biorelated Polymers and Gels Controlled Release and Applications in Biomedical Engineering*.

Paul B. Tchounwou, Clement G. Yedjou, A. K. P., & Sutton, and D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (p. 580).

Peñaranda, A. A., & López, M. E. L. (2009). *Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos*. Junio

Porter, G. C., Schwass, D. R., Tompkins, G. R., Bobbala, S. K. R., Medlicott, N. J., & Meledandri, C. J. (2021). AgNP / Alginate Nanocomposite hydrogel for antimicrobial and antibiofilm applications. *Carbohydrate Polymers*, *251*(June 2020), 117017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117017>

Priyadarshini, E., & Pradhan, N. (2017). Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions : A review. *Sensors & Actuators: B*.

- Chemical*, 238, 888–902. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.081>
- Quitral, V., G., C. M., L., M. S., & Marco Schwartz M. (2012). *Propiedades nutritivas y saludables de algas marinas y su potencialidad como ingrediente funcional*  
*Nutritional and health properties of seaweeds and its potential as a functional ingredient*. 39, 196–202.  
[https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/419/1/Yolanda Apolinar Ramirez.pdf](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/419/1/Yolanda_Apolinar_Ramirez.pdf)
- Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., & Xia, Y. (2011). *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. 3669–3712.
- Santos, D., Vieira, R., Luzio, A., & Félix, L. (2018). Insights From Molecular and Biochemical Markers. In J. C. Fishbein & J. M. Heilman (Eds.), *Advances in Molecular Toxicology* (12th ed., pp. 151–179).  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64199-1.00007-5>
- Semarnat. (2015). *Agua*.  
<https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap6.html>
- Singh, T. R. R., Lavery, G., & Donnelly, R. (2017). Hydrogels Design, Synthesis and Application in Drug Delivery and Regenerative Medicine. In *Chapter 1 Microarchitecture of Water Confined in Hydrogels* (1st editio, p. 352). CRC Press.  
<https://www-taylorfrancis-com.pbidi.unam.mx:2443/books/edit/10.1201/9781315152226/hydrogels-thakur-raghu-raj-singh-garry-lavery-ryan-donnelly>
- Sun, J., & Tan, H. (2013). *Alginate-Based Biomaterials for Regenerative Medicine Applications*. 1285–1309. <https://doi.org/10.3390/ma6041285>
- Tsoutsis, D., Montenegro, J. M., Dommershausen, F., Koert, U., Liz-Marzán, L. M., Parak, W. J., & Alvarez-Puebla, R. A. (2011). Quantitative surface-enhanced Raman scattering ultradetection of atomic inorganic ions: The case of chloride. *ACS Nano*, 5(9), 7539–7546. <https://doi.org/10.1021/nn2025176>
- UNEP. (2001). *SOURCE OF POLLUTION IN COASTAL AND MARINE AREAS OF LATIN AMERICA AND THE*. <https://www.ircwash.org/sites/default/files/827-17634.pdf>

- Wang, Z., & Zhang, D. (2020). *Dithiosulfidene Adsorption and Reaction on Gold Nanoparticles in Water*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09828>
- Wayne R. Gombotz, S. F. W. (1998). Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31, 267–265. <https://pdf.sciencedirectassets.com/>
- Xiong, S., Cao, X., Fang, H., Guo, H., & Xing, B. (2021). Science of the Total Environment Formation of silver nanoparticles in aquatic environments facilitated by algal extracellular polymeric substances : Importance of chloride ions and light. *Science of the Total Environment*, 775, 145867. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145867>
- Yang, P., Zheng, J., Xu, Y., Zhang, Q., & Jiang, L. (2016). *Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles*. 10508–10517. <https://doi.org/10.1002/adma.201601739>
- Yeh, Y. C., Creran, B., & Rotello, V. M. (2012). Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, 4(6), 1871–1880. <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d>
- Yin, J., Wu, T., Song, J., Zhang, Q., Liu, S., Xu, R., & Duan, H. (2011). *SERS-Active Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Cadmium Ion ( Cd 2 + )*. 4756–4764.
- Yuan, L., He, Y., Zhao, H., Zhou, Y., & Gu, P. (2014). Colorimetric detection of D -amino acids based on anti-aggregation of gold nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, 25, 995–1000.
- Zhang, Z., Ye, X., Liu, Q., Liu, Y., & Liu, R. (2020). Colorimetric detection of Cr 3 + based on gold nanoparticles functionalized with 4- mercaptobenzoic acid. *Journal of Analytical Science and Technology*, 7(11), 1–7.
- Zhou, Y., Zhao, H., He, Y., Ding, N., & Cao, Q. (2011). Colorimetric detection of Cu 2 + using 4-mercaptobenzoic acid modified silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 391(1–3), 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.026>